KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY MAR 13 '58

Band 156 | Januar 1958 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut, G.m.b.H., Duisburg-Huckingen

Naeser, Gerhard und *Werner Scholz*, Der Einfluß einer mechanischen Bearbeitung auf das Reaktionsvermögen von festen Stoffen (mit 13 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 1

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Dormagen

Prietzschk, A., Die Kristallstruktur des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxydphenyl-2,2-propan (mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen) 8

Aus der Universität Kiel, Lehrfach für Kolloidchemie

Thiele, Heinrich und *Hans Affeldt*, Über Gele als Salze von Polyelektrolyten (mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen) 14

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Thurn, H. und *F. Würstlin*, Vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an einigen weichgemachten Hochpolymeren (mit 5 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen) 21

Aus dem Labor für Lösungsmittel und Kunststoffe der Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/Main-Höchst und der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Fuchs, O., H. Thurn und *K. Wolf*, Der Einfluß langkettiger Verzweigungen auf Temperaturlage und Form des dielektrischen und mechanisch-dynamischen Verlusthauptmaximums von Polyvinylacetat bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle) 27

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Hellwege, K. H., R. Kaiser und *G. R. Lampe*, UR-Spektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte des Polyäthylens (mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen) 29

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 91 Abbildungen in 110 Einzeldarstellungen und 27 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Firma Wolff & Co., Walsrode

Langmaack, L., Die viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen Alginattypen und deren Veränderung beim thermischen Abbau (mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen) 32

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie und -technologie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Wachs, W. und *J. Wendenburg*, Versuche zur Bestimmung der Assoziation der α-Monoglyceride stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren (mit 5 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) 35

From the Agronomy Department, Cornell University Ithaca, N.Y. (USA)

Bolt, G. H. and *B. P. Warkentin*, The Negative Adsorption of Anions by Clay Suspensions (with 2 figures and 2 tables) 41

Aus dem Institut für Elektronenmikroskopie, Düsseldorf

Nemetschek, Th., Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Mullit (mit 17 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 46

From the University of Granada (Spain)

MacEwan, D. M. C., Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems. II. The calculation of X-Ray diffraction effects for various types of interstratification (with 5 figures and 3 tables) 61

Aus dem Governmental Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Suzuki, Sho, Bemerkungen über die elektronenmikroskopisch beobachtete Alterung von $Al(OH)_3$ (mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen) 67

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main

Pohlit, W. und *H. Schittko*, Zur Papierelektrophorese in feuchter Kammer (mit 5 Abbildungen) 71

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main

Pohlit, W. und *H. Schittko*, Eine Methode zur Messung der Beweglichkeit von Eiweißmolekülen bei der Papierelektrophorese (mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen) 73

László, Z. (Budapest), Über die Frequenzabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose. IX (mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen) 76

Aus dem Pilot-Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und Nagoya Branch of Aichi Gakugei University Nagoya-Aichi (Japan)

Katsurai, Tominosuke, Michinobu Kato und *Kôzô Sone*, Über die Farbstoffe, die spontan zerspringen (mit 1 Abbildung) 79

Wissenschaftliche Kurzberichte

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris (France)

Ter Minassian-Saraga, Lisbeth, Note sur l'équation d'état des couches superficielles monomoléculaires ionisées. Réponse à M.T.A.J. Payens 81

Patentberichte

Reitstötter, J. (München), Zum 70. Geburtstag von Dr. Bruno Waeser (mit 1 Abbildung) 82

Buchbesprechungen 82

Zur Besprechung eingegangene Bücher 84

Referate 84

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 156 | Januar 1958 | Heft 1

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut, G.m.b.H., Duisburg-Huckingen

Der Einfluß einer mechanischen Bearbeitung auf das Reaktionsvermögen von festen Stoffen*)

Von Gerhard Naeser und Werner Scholz

Mit 13 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 5. August 1957)

Die umfangreichen Arbeiten auf dem Gebiete der Festkörperchemie haben aufgezeigt, daß das Reaktionsgeschehen beim Umsatz eines festen Stoffes mit festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionspartnern in weitem Maße davon abhängt, in welchem Zustand sich das Gitter des festen Stoffes befindet. Je mehr das Gitter gestört ist, d. h. je mehr es sich von demjenigen des idealen Einkristalles entfernt, desto aktiver werden die festen Stoffe. Es war und ist eine der wichtigsten Aufgaben der Festkörperchemie, Verfahren zur Herstellung von Stoffen mit bestimmtem Aktivierungsgrad auszuarbeiten, und zwar in allen Abstufungen von der möglichst trägen bis zu der möglichst aktiven Substanz. Zur ersten Klasse gehören z. B. möglichst korrosionsträge Gegenstände, zur zweiten hochaktive Katalysatoren. Die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Gebietes der anorganischen und organischen Chemie sind hauptsächlich von *Hedvall*, *Smekal* und *Fricke* erarbeitet worden. In den Monographien (1, 2), in denen die umfangreichen Versuchsergebnisse zusammengestellt sind, steht die Frage im Vordergrund, welche verschiedenen Möglichkeiten es gibt, einen Festkörper zu aktivieren. Dabei wird auch auf die mechanische Bearbeitung hingewiesen, deren Einfluß auf das chemische Verhalten von Metallen schon mehrfach untersucht worden ist. Die plastische Verformung, die ja die mechanischen Eigenschaften der Metalle so stark verändert, ist mit einer Energieaufnahme verknüpft, die die Erhöhung des Reaktionsvermögens verständlich macht.

Der Nachweis, daß auch so spröde Stoffe wie Diamant und Kalkspat plastisch verformt und dadurch aktiviert werden können, gelang erst neuerdings *A. G. Smekal* (3) und *F. Puchegger* (4). Beim bruchfreien Anritzen einer Kristallfläche des Kalkspates mit Hilfe einer Diamantspitze erfolgte eine Verschiebung der Karbonatsubstanz in Form von zwei Wällen, die bei der nachfolgenden Behandlung mit verdünnten Säuren wesentlich schneller aufgelöst wurden als die nicht plastisch verformte Grundsubstanz.

Nach *Smekal* (3) tritt eine teilweise Amorphisierung des Festkörpers ein. Die damit verbundene Reaktivitätssteigerung wird von ihm als mechanische Aktivierung bezeichnet. *G. Tammann* und *E. Jenckel* (14) beobachteten bei Bleioxyd und *C. Kröger* (15) bei $CuVO_3$ und V_2O_5 eine Farbänderung beim mechanischen Bearbeiten. Das durch Reiben in einem Mörser behandelte V_2O_5 ließ sich bei bestimmten Temperaturen schneller mit Kohlenoxyd reduzieren als das unbehandelte. *J. Gundermann* (5) konnte zeigen, daß man auch die Eigenschaften von organischen Stoffen durch eine mechanische Bearbeitung weitgehend verändern kann. Zucker und Zellulose können durch Behandeln in einer Schwingmühle bis zum Verschwinden der Röntgeninterferenzen amorphisiert werden. Die Energieaufnahme bei Zucker entsprach der Schmelzwärme, bei Zellulose der Rekristallisationswärme.

Die tiefgreifenden Veränderungen, die die festen Stoffe in Bezug auf ihr Reaktionsvermögen durch eine mechanische Behandlung erleiden, können für manche Probleme von Bedeutung sein, z. B. bei der Reduktion von Erzen und ihrer Prüfung, Änderung des Reaktionsvermögens verformter Einschlüsse oder Korngrenzensubstanzen in Metallen oder Herstellung von feuerfesten Materialien. Für diese Stoffklasse ist z. B. die Sinterfreudigkeit von großer Bedeutung, die nach einer früheren (6) Untersuchung durch eine mechanische Behandlung vor dem Brennen wesentlich verbessert werden kann.

Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden grundsätzlich nur Pulver von so kleiner Korngröße benutzt, daß bei der mechanischen Bearbeitung keine zusätzliche Kornverfeinerung eintreten konnte, um einen Einfluß der Korngröße auf das Reaktionsgeschehen auszuschalten. Die mechanische Bearbeitung erfolgte in einem kleinen Laboratoriumswalzwerk (Walzendurchmesser 70 mm, Antrieb 3 PS). Die Pulver werden durch diese Behandlung

*) Vorgetragen auf der Pulvermetallurgischen Tagung am 27. 6. 1957 in Aachen.

meist zu kleinen Schuppen oder Plättchen zusammengepreßt.

Bei einigen Substanzen, z. B. Fe_2O_3, $CaCO_3$ oder MoO_3, treten nach dem dritten oder fünften Durchgang heftige, zum Teil gefährliche Explosionen auf, durch die die Pulver aus dem Walzspalt herausgeschleudert wurden. Eine exakte Erklärung für diese Vorgänge konnte bisher nicht gefunden werden.

Da die Vorgeschichte der Pulver – reinste Stoffe von Merck und Kahlbaum – nicht bekannt war, wurden sie vorher einige Stunden erhitzt. Die Temperatur wurde so hoch gewählt, daß noch keine Zersetzung oder ein Zusammenbacken eintreten konnte. Die Erze, der Kalkspat und Flußspat wurden im Anlieferungszustand nach Absieben durch ein 60 μ Sieb untersucht.

Die Reduktions- und Zersetzungsversuche wurden in einer Thermowaage durchgeführt und die Temperatur stets erst dann gesteigert, wenn keine Gewichtsabnahme mehr zu erkennen war.

Herabsetzung der Sintertemperatur von Oxyden

Die frühere Untersuchung (6) an Pulver aus gebranntem Dolomit war mit dem Ziel durchgeführt worden, eine Erklärung dafür zu finden, warum die durch sehr intensives Stampfen nach dem Crespi-Verfahren hergestellten Dolomitherde eine so große Festigkeit und damit große Haltbarkeit erlangen. Es konnte festgestellt werden, daß feinste Pulver aus gebranntem Dolomit bei wesentlich tieferen Temperaturen zusammensintern, wenn man sie vorher bei Raumtemperatur mehrmals preßt oder walzt. Aus den Kurven (Abb. 1), die die Beziehung zwischen der Sintertemperatur und der Festigkeit wiedergeben, ist zu erkennen, daß die Sintertemperatur durch die mechanische Aktivierung um 100–150° herabgesetzt wird. Der aktivierte Dolomit erhält demnach nach dem Brennen schon bei wesentlich tieferen Temperaturen bzw. bei kürzeren Brennzeiten eine erheblich größere Festigkeit als normaler gebrannter Dolomit. Bei der Herstellung von feuerfesten Steinen, besonders in den Fällen, wo das Brennen erst im Gebrauchsofen erfolgt, z. B. bei gestampften Herden, Konverterböden und -steinen sowie Flickmassen, wird die mechanische Aktivierung eine Qualitätssteigerung mit sich bringen. Bestätigt wird diese Anschauung durch die Angaben von *J. Kainarski* und *N. Nasarenko* (7), die eine wesentliche Festigkeitssteigerung von Magnesitsteinen dadurch erzielen konnten, daß sie den gebrannten Magnesit statt in Kugelmühlen längere Zeit in Schwingmühlen bearbeiteten.

Um die Herabsetzung der Sintertemperatur noch an einem weiteren Beispiel zu zeigen, wurden die mit Dolomit angestellten Versuche mit Quarzmehl wiederholt. Aus den Linien, die die Beziehung zwischen den Festigkeiten und den Sintertemperaturen bzw. der Sinterzeit bei 1150° (Abb. 2) wiedergeben, erkennt man ebenfalls den starken Einfluß der mechanischen Vorbehandlung.

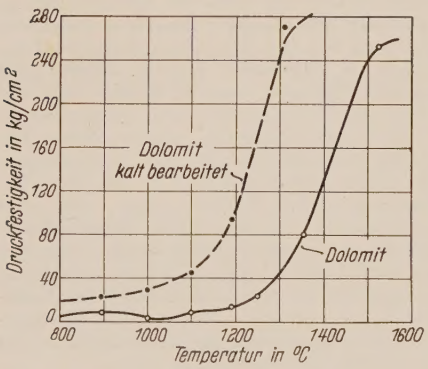


Abb. 1. Einfluß einer Kaltbearbeitung von Dolomitpulver auf die Druckfestigkeit nach dem Sintern

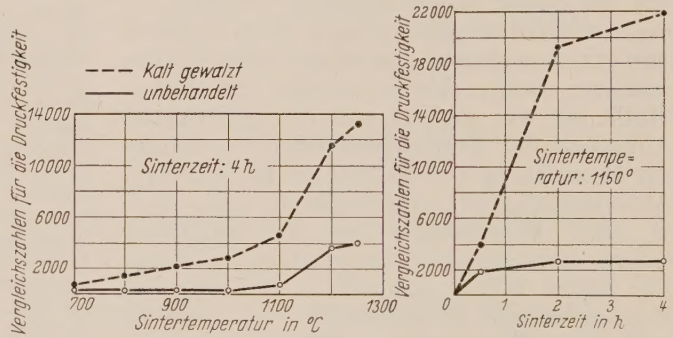


Abb. 2. Einfluß einer Kaltbearbeitung von Quarzpulver auf die Druckfestigkeit nach dem Sintern

Reaktionen von zwei festen Stoffen

Die vorangehend mitgeteilten Sinterversuche lassen erwarten, daß der chemische Umsatz von zwei festen Stoffen durch die beschriebene Behandlung ebenfalls gefördert wird. Die Untersuchung der molaren Mischung von ausgeglühtem Fe_2O_3 und SiO_2 wurde in gleicher Weise wie beim Dolomit durchgeführt. Der Reaktionsbeginn liegt bei dem gewalzten Pulver bei einer wesentlich tieferen Temperatur (Abb. 3). Die mechanisch erzeugte Gitterstörung hat demnach die gleiche Auswirkung, wie sie von *Hedvall* (1) an demselben System bei Eisenoxyden gefunden wurde, die von der Herstellung verschieden aktiv waren. Es ist an-

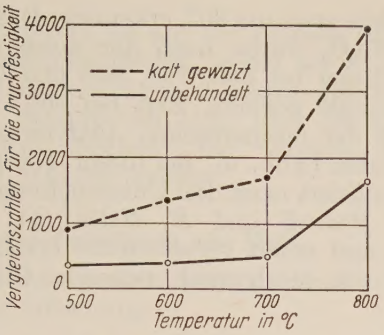


Abb. 3. Einfluß einer Kaltwalzung von Eisenoxyd und Kieselsäurepulver auf die Druckfestigkeit nach dem Sintern

zunehmen, daß die mechanische Aktivierung in der keramischen Technik eine große Rolle spielt, ohne daß man die Ursache erkannt hat. So führen *S. A. Nassowa* und *K. A. Smirnowa* (8) an, daß bei der Herstellung von Glasuren auf Porzellan die Sintertemperatur herabgesetzt und die Sinterzeit um 10 bis 12 Stunden verkürzt wird, wenn man Quarz und Feldspat vor dem Einbrennen intensiv in einer Schwingmühle behandelt.

Auflösungsgeschwindigkeit von Eisenpulver in Salzsäure

Nach den Untersuchungen von *Osmond* (9) sowie *Hein* und *Bauer* (10) wird durch eine Kaltverformung von kompaktem Eisen oder Stahl eine Vergrößerung der Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren hervorgerufen. Diese kann durch die beim Verformen aufgenommene Energie, die sich auch durch eine Erhöhung des elektrischen Potentials bemerkbar macht, erklärt werden. Bei der Anwendung von Eisenpulver als Reduktionsmittel in der organisch-chemischen Industrie ist die Aktivität von besonderer Bedeutung. Sie wurde im folgenden durch Messen der Auflösungsgeschwindigkeit in 1n Salzsäure bei 94° bestimmt. Der zeitliche Ablauf kann dabei aus dem entwickelten Volumen Wasserstoff erfaßt werden. Die Kaltverformung erfolgte hier durch Behandeln des Pulvers in einer Schlagkreuzmühle. Die Korngröße lag bei allen Versuchen zwischen 0,1 und 0,2 mm. Proben des bearbeiteten Pulvers wurden verschieden lange Zeiten bei 950° angelassen, um festzustellen, nach welcher Glühzeit der Einfluß der mechanischen Behandlung wieder verschwunden ist. Dieser erwies sich (Abb. 4) als unerwartet groß; er erreicht mindestens den Faktor 6. Aus den Linien für die bei 950° angelassenen Pulver ist zunächst zu erkennen, daß ein kleiner Teil der

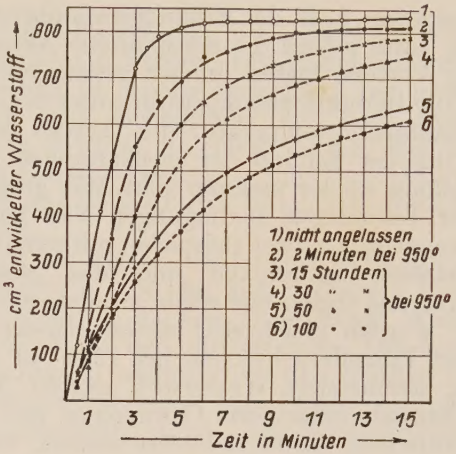


Abb. 4. Auflösungsgeschwindigkeit von kalt verformtem Eisenpulver in 1 n HCl bei verschiedener Anlaßzeit

Gitterstörungen schnell abgebaut wird, daß jedoch der Hauptanteil erst nach sehr langer Glühzeit verschwindet. Trägt man die Halbwertzeiten des Lösungsvorganges gegen die Anlaßzeiten auf (Abb. 5), so kann man aus der sich ergebenden Beziehung auf eine Zeit von 110–120 Stunden schließen, die zur vollständigen Entfernung der Gitterstörungen bei 950° erforderlich ist.

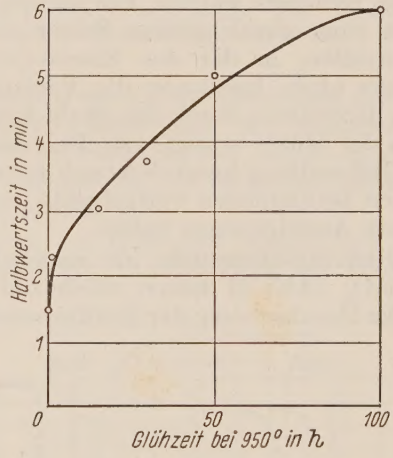


Abb. 5. Auflösungsgeschwindigkeit von kaltverformtem Eisenpulver in 1n HCl in Abhängigkeit von der Glühdauer

Reduktion von Oxyden mit Wasserstoff

Die Reduktionstemperatur und -geschwindigkeit von Oxyden sind für alle Metallherstellungsverfahren von großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Eine Beeinflussung durch eine mechanische Behandlung bleibt naturgemäß auf den Einsatz von pulverförmigen Stoffen beschränkt; sie hat deshalb für den Hochofen kaum eine Bedeutung. Bei der direkten Reduktion von

Feinsterzen, z. B. der Eisenschwammherstellung, kann jedoch die mechanische Aktivierung Vorteile bieten, immer vorausgesetzt, daß die Reduktionstemperatur unter der Rekristallisationstemperatur des Oxydes liegt, bei der der Einfluß der mechanischen Behandlung wieder verloren geht. Wie groß er unter besonderen Bedingungen sein kann, sei zunächst an zwei Beispielen mitgeteilt.

Feinstes Chromoxyd und das gleiche Pulver, das vorher mehrmals gewalzt worden war, wurden gleichzeitig nebeneinander in einem Porzellanschiffchen bei 1250° in reinem, strömendem Wasserstoff geglüht. Das mechanisch behandelte Chromoxyd war zu metallischem Chrom reduziert worden, während das unbehandelte Oxyd unverändert als grünes Pulver zurückgeblieben war.

Wie stark sich eine besonders heftige mechanische Behandlung selbst bei Zimmertempertaur auswirken kann, zeigt das folgende völlig unerwartete Versuchsergebnis: In eine kleine Schwingmühle aus Stahl mit Stahlkugeln wurde feinstes Fe_2O_3 gegeben und mehrere Stunden behandelt. Das rote Pulver wurde dabei schwarz; nach der chemischen Analyse und der Röntgenuntersuchung war das Fe_2O_3 in der Schwingmühle zu Fe_3O_4 reduziert worden. Ein zweiter Versuch in einer gleich großen Schwingmühle aus Porzellan, in der das Eisenoxyd unverändert blieb, bestätigte die Vermutung, daß die Reduktion durch den Stahl bzw. die Kugeln der Mühle erfolgt war. Eine mechanische Behandlung kann demnach unter bestimmten Bedingungen weitgehende und unerwartete Auswirkungen haben.

Die Reduktionsversuche mit reinem Fe_2O_3 und Fe_3O_4 (Abb. 6) lassen wiederum eine deutliche Herabsetzung der Reaktionstemperatur, hier etwa um 80°, erkennen. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 wurde nach der mechanischen Behandlung bei 600, 700, 800 und 900° je eine Stunde geglüht. Erst bei 900° ist der Einfluß der mechanischen Aktivierung verschwunden (Abb. 6). Bei dieser Temperatur rekristallisiert nach den Untersuchungen von *J. A. Hedvall* und *E. Helin* (11) dieses Oxyd, und somit verschwindet erwartungsgemäß die mechanisch erzeugte Gitterstörung.

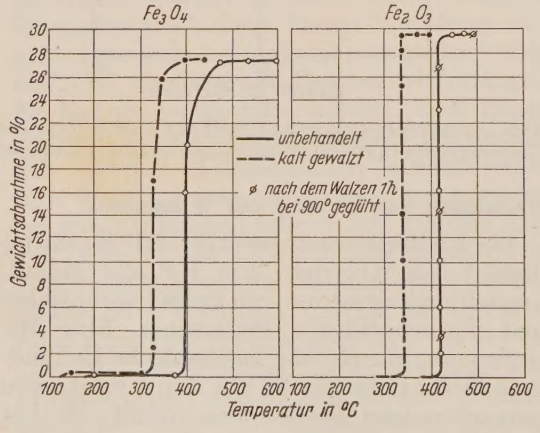


Abb. 6. Einfluß einer Kaltbearbeitung auf die Reduktionstemperaturen beim Glühen in Wasserstoff

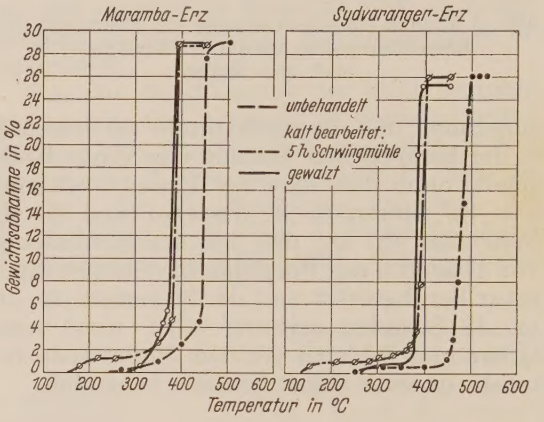


Abb. 7. Einfluß einer Kaltbearbeitung auf die Reduktionstemperaturen beim Glühen in Wasserstoff

Bei den beiden untersuchten feinkörnigen Eisenerzen ist der Einfluß der mechanischen Behandlung verhältnismäßig groß (Abb. 7).

Zur Ergänzung der vorliegenden Versuche wurden in gleicher Weise NiO, MoO_3 und WO_3 untersucht (Abb. 8). Bei allen drei Oxyden ist wiederum eine Verschiebung der Reduktionstemperaturen zu tieferen Werten festzustellen. Der stufenweise Abbau bei

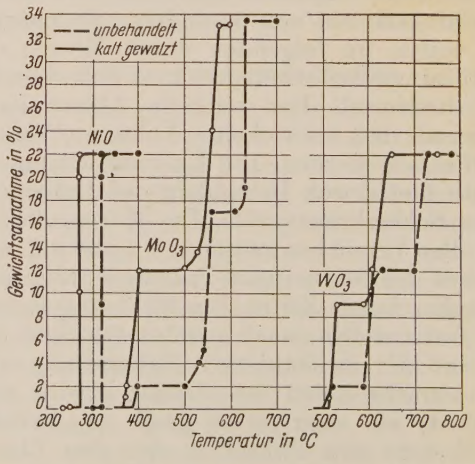


Abb. 8. Einfluß einer Kaltbearbeitung auf die Reduktionstemperaturen beim Glühen in Wasserstoff

MoO_3 und WO_3 ist auf die Bildung niederer Oxyde zurückzuführen, wobei die einzelnen Stufen nicht der formelmäßigen Zusammensetzung entsprechen (12), weil die Oxyde gleichzeitig abgebaut und teilweise Mischkristalle gebildet werden.

Thermische Zersetzung von MnO_2

Braunstein zerfällt beim Erhitzen an Luft nach der Gleichung

$$3\ MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$$

Aus den Erhitzungskurven (Abb. 9) in der Thermowaage ist zu erkennen, daß die Zersetzungstemperatur durch die Walzbehandlung herabgesetzt wird, und zwar für die Hauptmenge um 50° und für etwa $^1/_5$ sogar um 220°. Ein Teil des feinen Pulvers muß demnach besonders stark aktiviert worden sein. Bei noch häufigerem Walzen wird der Anteil dieses besonders stark bearbeiteten Oxydes noch erhöht und auch die Zersetzungstemperatur des Hauptanteiles weiter herabgesetzt (Abb. 9). Eine nur teilweise besonders starke Aktivierung war auch bei den anderen Oxyden erwartet worden, konnte jedoch nicht, wie aus den vorangehenden Abbildungen hervorgeht, gefunden werden.

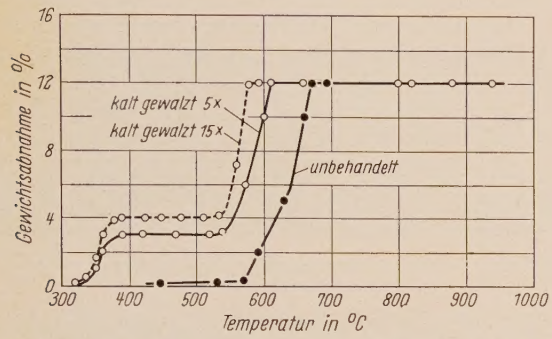


Abb. 9. Thermische Zersetzung von MnO_2 nach verschiedener Behandlung

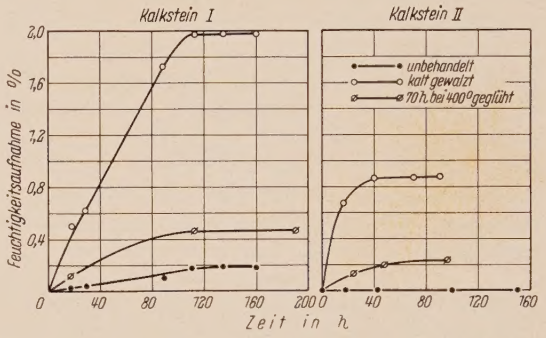


Abb. 10. Feuchtigkeitsaufnahme von verschiedenen behandelten Kalksteinpulvern

Feuchtigkeitsaufnahme von Flußspat und Kalkstein

Die Eigenschaft zahlreicher Stoffe, aus der Luft Feuchtigkeit aufzunehmen, ist bei bestimmten Verwendungszwecken von großer technischer Bedeutung. Als Beispiel sei die Umhüllung der basischen Schweißelektrode angeführt, die wasserfrei sein muß, um eine Porenbildung in der Schweißnaht zu vermeiden. Diese Umhüllungsmassen enthalten Pulver aus $CaCO_3$ und CaF_2. Es sollte geprüft werden, ob diese Stoffe durch die mechanische Bearbeitung beim Zerkleinern hygroskopischer werden. Der Kalkstein wurde vorsichtig im Mörser zerkleinert, der feinste Staub ohne Behandlung und nach mehrfachem Walzen in einem Raum, der mit Wasserdampf gesättigte Luft enthielt, gegeben und die zeitliche Gewichtszunahme bestimmt.

Aus den beiden Isothermen (Abb. 10) ist zu erkennen, daß der kalt verformte Kalkstein mehr als die zehnfache Menge Wasser aufnimmt als der unbehandelte. Die Kalksteinprobe II nimmt unter den gleichen Bedingungen überhaupt kein Wasser auf, nach der Behandlung 0,88%. Die Kalksteine verschiedener Herkunft verhalten sich demnach verschieden. Läßt man die kaltgewalzten Proben 70 Stunden bei 400° an, so verschwindet die Steigerung der Wasseraufnahme zu etwa $^4/_5$ wieder.

Ähnlich wie Kalkstein verhält sich Flußspat (Abb. 11). Die Zunahme der Feuchtig-

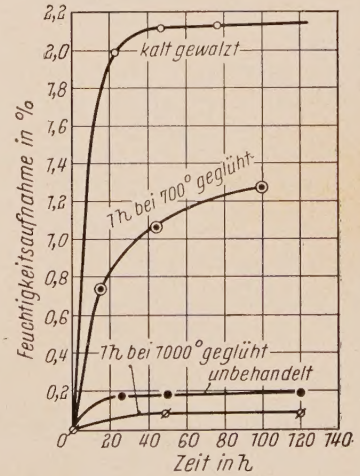


Abb. 11. Feuchtigkeitsaufnahme von verschieden behandeltem Flußspatpulver

keitsaufnahme beträgt das Zehnfache. Durch einstündiges Anlassen bei 700° geht die Aktivierung um etwa die Hälfte zurück und verschwindet durch Glühen bei 1000° vollständig. Die durch eine mechanische Bearbeitung hervorgerufene Eigenschaftsänderung kann demnach auch hier durch eine Wärmebehandlung rückgängig gemacht werden. Die Untersuchung mehrerer Flußspatsorten führte wie beim Kalkstein zu dem wichtigen Befund, daß die Wasseraufnahme nach einer gleichen mechanischen Behandlung verschieden groß ist und z. B. zwischen 0,4 und 2,1% schwankt.

Nach den vorliegenden Beobachtungen können demnach festen Stoffen durch eine mechanische Behandlung hygroskopische Eigenschaften verliehen oder diese stark vergrößert werden. Ist diese Eigenschaftsänderung aus technischen Gründen unerwünscht, so kann man sie durch eine Wärmebehandlung wieder rückgängig machen, wenn die Rekristallisationstemperatur unter der Zersetzungs- oder Reaktionstemperatur des Pulvers liegt.

Einfluß einer Kaltverformung der nichtmetallischen Bestandteile des Stahles auf die chemischen Umsätze beim Glühen

Beim Verarbeiten von Stahl bei nicht zu hoher Temperatur oder beim Pressen von Metallpulvern ist mit einer starken Verformung der nichtmetallischen Einschlüsse, Korngrenzensubstanzen oder Oxydhäute zu rechnen, die nach den oben mitgeteilten Versuchsergebnissen zu einer Aktivierung führen kann, die die chemischen Vorgänge beim anschließenden Glühen beeinflußt. Um einen Anhalt über die Größe dieses Einflusses zu erhalten, wurde ein Modellversuch mit einem synthetisch hergestellten Stahl durchgeführt, der große Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff enthält, so daß beim Erhitzen eine Entkohlung und Desoxydation eintreten muß. Aus einer Mischung aus 90% Eisenpulver, dem 10% Fe_3O_4 und Kohlepulver im stöchiometrischen Verhältnis zugesetzt worden war, wurden Preßlinge hergestellt und die beim Erhitzen in einem Vakuumofen auftretenden Entwicklungsdrucke des CO/CO_2-Gemisches nach der statischen Methode für verschiedene Temperaturen ermittelt.

Für die eine Versuchsreihe wurde normales Fe_3O_4 benutzt, für die zweite das gleiche Oxyd, jedoch mehrfach kalt gewalzt.

Aus den gefundenen Beziehungen zwischen diesen Entwicklungsdrucken und den Temperaturen (Abb. 12) ist zu erkennen, daß die Entkohlungsreaktion zu ganz erheblich niedrigeren Temperaturen verschoben wird, wenn einer der Reaktionspartner, nämlich das Eisenoxyduloxyd, verformt wurde, Von besonderem Interesse ist der Befund, daß es Temperaturgebiete gibt, in denen das verformte Oxyd bereits lebhaft reagiert, während beim normalen Oxyd überhaupt noch keine Umsetzung erfolgt. Der Abstand der Kurven wird noch größer werden, wenn beide Reaktionspartner, das Oxyd und der Kohlenstoff oder das Karbid, im aktivierten Zustand vorliegen. Die beiden Kurven werden nach höheren Temperaturen verschoben, wenn das Eisen ganz oder teilweise durch Manganoxyd ersetzt oder an andere Oxyde, wie Kieselsäure oder Tonerde, gebunden ist, wie dies bei normalen Werkstoffen immer der Fall sein wird. Das vorliegende Ergebnis dürfte gezeigt haben, daß die mechanische Aktivierung der nichtmetallischen Bestandteile der Metalle, die durch die Formgebung ungewollt erfolgt, beachtet werden muß, wenn die Werkstoffe geglüht oder bei höheren Temperaturen eingesetzt werden.

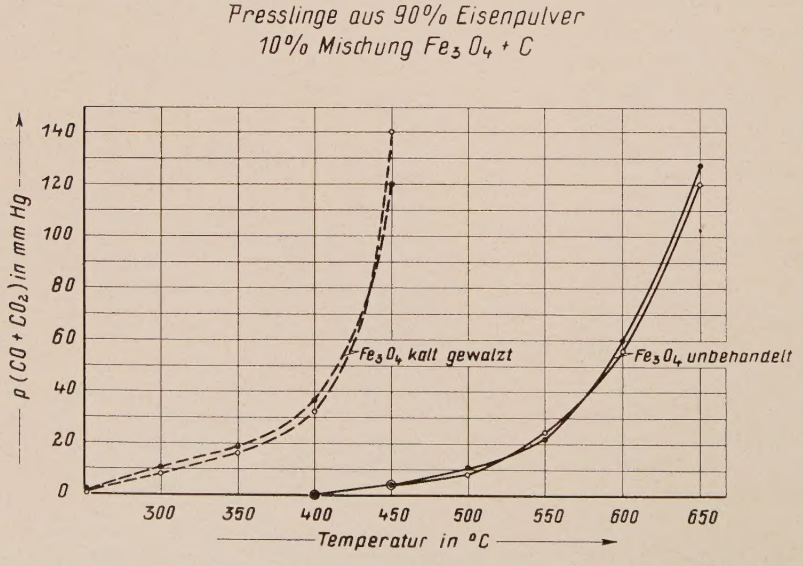


Abb. 12. Einfluß einer Kaltbearbeitung auf die Höhe des Entwicklungsdruckes

Änderung anderer Eigenschaften

Die Erhöhung der Aktivität der Pulver durch die beschriebene mechanische Behandlung ist auf eine Störung des Kristallgitteraufbaues zurückzuführen. Diese wird nach anderen bekannten Aktivierungsverfahren, z. B. durch Abschrecken erhitzter Stoffe, Herstellung bei niederer Temperatur oder durch Gittereinbau systemfremder Störsubstanzen erreicht und führt zu Gitterdehnungen oder -schrumpfungen, Verschiebungen und Verbiegungen der Netzebenen. Die Röntgenbilder der behandelten Proben zeigten ebenfalls Gitteraufweitungen oder -schrumpfungen. Die Linien waren um so stärker verbreitert, je öfter die Pulver gewalzt worden waren.

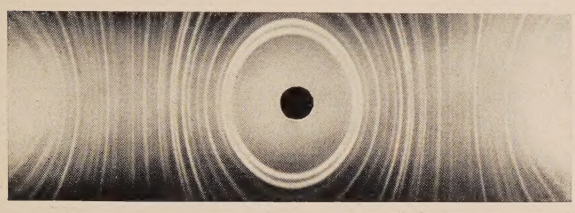


Abb. 13a. Normales Kupferoxyd

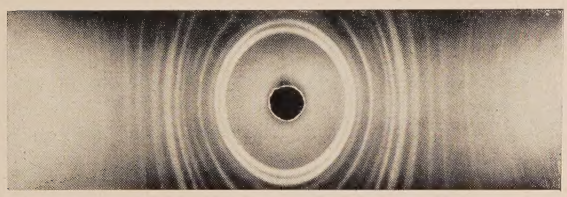


Abb. 13b. Kupferoxyd nach zehnmaligem Kaltwalzen

Aus den Röntgenbildern von normalem (Abb. 13a) und zehnmal kaltgewalztem (Abb. 13b) Kupferoxyd ist zu erkennen, daß die Linien durch die mechanische Bearbeitung so unscharf werden, daß dicht nebeneinanderliegende Linien zu einer Linie verschmelzen.

Von besonderem Interesse ist die Frage, wie groß die Energieaufnahme durch die beschriebene mechanische Aktivierung ist. Eine annähernde Berechnung ist auf folgende Weise (13) möglich:

Liegt die Reaktionstemperatur des aktivierten Stoffes (z. B. Kupferoxyd) bei 200 °C, die des normalen bei 240 °C, so ist die bei der mechanischen Aktivierung aufgenommene Energie gleich der Wärmemenge, die man dem normalen Stoff zuführen muß, um ihn von 200 °C auf 240 °C zu erhitzen. Die auf diese Weise aus den Versuchsergebnissen berechneten Werte (Tabelle 1) liegen zwischen 0,3 und 4 kcal/Mol. Da diese Berechnung möglicherweise nicht sehr genau ist, erschien

Tabelle 1

	t_1	t_2	Δt	C_p*)	kcal/Mol
Fe_2O_3	340	420	80	27,31	2,2
Fe_3O_4	330	405	75	52,76	4,0
NiO	270	320	50	12,91	0,65
CuO	200	240	40	11,50	0,46

*) Mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2.

es wünschenswert, die Energiezunahme experimentell zu ermitteln. Eine direkte Bestimmung ist dann möglich, wenn man die Oxyde in einem Kalorimeter, z. B. durch Auflösen in Säure, in eine andere Verbindung überführt. Voraussetzung für eine genaue Messung der Auflösungswärme ist eine große Lösungsgeschwindigkeit, die nur bei Kupferoxyd unter Anwendung von 10%iger Salzsäure bei 60° erreicht werden konnte. Der Wasserwert des Kalorimeters, Dewargefäß mit Beckmannthermometer, Rührer und 200 ccm Salzsäure betrug 1925,4 g, gelöst wurden je 2 g des Oxydes.

Aus dem Temperaturgang des Kalorimeters war zu erkennen, daß das mechanisch behandelte Kupferoxyd viel schneller – in etwa $^1/_3$ der Zeit des unbehandelten Oxydes – aufgelöst wird, obgleich es durch die Walzbehandlung grobkörniger geworden war. Die gleiche Erscheinung wurde auch beim Lösen von Kochsalz in Wasser beobachtet.

Die je 5 kalorimetrischen Versuche ergaben für das unbehandelte Oxyd 121,2 $\pm$ 0,6 cal/g, für das mechanisch behandelte Oxyd 125,8 $\pm$ 0,7 cal/g; die mechanische Aktivierungswärme beträgt demnach 366 cal/Mol. Aus dem Temperaturunterschied des Reaktionsbeginns, der zu 40 $\pm$ 4 °C beim Reduzieren mit Wasserstoff gefunden wurde, ergibt die Berechnung 460 $\pm$ 46 cal/Mol in hinreichender Übereinstimmung mit dem kalorimetrisch gefundenen Wert von 366 cal/Mol. Der Grundgedanke der Rechnung muß demnach richtig sein. Er besagt, wie bereits oben ausgeführt, daß die mechanische Aktivierung die gleiche Wirkung auf viele Vorgänge ausübt wie eine Erhöhung der Temperatur um einen ganz bestimmten Betrag. Die mechanisch zugeführte Energie entspricht der Zunahme des Wärmeinhaltes. Ist diese Anschauung richtig, so müßten Stoffe, die in diesem Temperaturbereich eine Umwandlung oder eine andere Eigenschaftsänderung erleiden, durch eine mechanische Behandlung in die-

sen Zustand versetzt werden können. Einen Hinweis gaben bereits die oben angeführten Arbeiten von *Tammann* (14) und *Kröger* (15). Silberquecksilberjodid ändert die Farbe von gelb nach rot bei 42°, Quecksilberkupferjodid bei 70° von rot nach violett. Diese Vorgänge sind reversibel. Beim Walzen der beiden Pulver (heftige Explosionen!) tritt augenblicklich der Farbumschlag bei beiden Pulvern ein und bleibt erhalten. Nach dem Anlassen auf etwa 100–150° verschwindet der Einfluß der mechanischen Behandlung wieder. Sie hat auf die Farbänderung die gleiche Wirkung wie eine Temperaturerhöhung. Man kann demnach festen Stoffen durch eine mechanische Behandlung Eigenschaften aufprägen, die die Stoffe im normalen Zustand bei dieser Temperatur nicht besitzen.

Zusammenfassung

Durch eine mechanische Bearbeitung bei Zimmertemperatur wird die Reaktivität von festen Stoffen erhöht. Diese „mechanische Aktivierung", die bei nichtmetallischen Stoffen noch wenig untersucht ist, wurde durch Walzen feinster Pulver bewirkt, wobei bei mehrfachem Durchgang durch die Walzen heftige Explosionen beobachtet werden konnten, deren Ursache nicht geklärt ist. Die mechanische Aktivierung führte zu folgenden Ergebnissen:

Die Sintertemperaturen von keramischen Stoffen, wie gebranntem Dolomit oder Quarzmehl, wurden um 100–200° herabgesetzt bzw. die Sinterzeiten stark vermindert. Die Reduktionstemperaturen von Schwermetalloxyden wie Eisenoxyden oder Eisenerzen, Nickel-, Molybdän-, Wolfram- oder Kupferoxyd fallen um 40 bis 150°. Durch die mechanische Einwirkung einer Stahlschwingmühle auf Fe_2O_3 wird dieses bei Zimmertemperatur in Fe_3O_4 übergeführt. Kalkspat-, Flußspat- und Eisenoxydpulver werden stark hygroskopisch. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisenpulver und Kupferoxyd in Salzsäure und Kochsalz in Wasser wird sehr stark erhöht. Durch einen Modellversuch wird gezeigt, daß die Verformung der nichtmetallischen Einschlüsse und Korngrenzenstoffe bei Verarbeitung von Metallen von Bedeutung sein kann, wenn diese anschließend bei höheren Temperaturen eingesetzt werden.

Das Röntgenbild weist auf Gitteraufweitungen oder Gitterverengungen und Gitterstörungen hin. Die bei der mechanischen Aktivierung aufgenommene Energie beträgt 0,3–4 kcal/Mol. Die bei Kupferoxyd kalorimetrisch gemessene Energiezunahme stimmt mit der berechneten überein. Die in den Festkörper durch die mechanische Behandlung eingebrachte Energie hat für viele Eigenschaften die gleiche Wirkung wie eine dieser Energie entsprechende Erhöhung der Temperatur (Wärmeinhalt) des unbehandelten Stoffes. Eigenschaftsänderungen, die in diesem Bereich liegen, können den Stoffen bei Zimmertemperatur durch die mechanische Behandlung aufgezwungen werden. Als Beispiel wird die Herstellung von rotem Silberquecksilberjodid (normal gelb) und violettem Quecksilberkupferjodid (normal rot) durch Walzen beschrieben.

Schrifttum

1) *Hedvall, J. A.*, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).

2) *Hedvall, J. A.*, Einführung in die Festkörperchemie (Braunschweig 1952).

3) *Smekal, A. G.*, in *J. A. Hedvall*, Proceedings of the Intern. Symposium on the Reactivity of Solids; S. 131 (Gotenburg 1952); *A. G. Smekal* in: Zur Struktur und Materie der Festkörper 228/29 (Berlin 1952).

4) *Puchegger, F.*, Naturwiss. **39**, 428/9 (1952).

5) *Gundermann, J.*, Kolloid-Z. **99**, 142 (1942).

6) *Naeser, G.*, Vortr. Ber. d. Ver. d. Eisenhüttenleute **1944**, Nr. 82· Centre de Documentation Sider. **1950**, 755/64.

7) Feuerfeste Mater. 21 (1956) S. 66/73 (russ.) nach Chem. Zbl. **1956**, S. 13827.

8) Chem. Zbl. **1957**, 2839.

9) *Osmond, F.*, Ann. Mines **8**, 5 (1885).

10) *Heyn, E.* und *O. Bauer*, Mitt. kgl. Materialprüf. Amt **1909**, 57.

11) *Hedvall, J. A.* und *E. Helin*, Z. phys. Chemie **123**, 33 (1926).

12) *Gmelin*, Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl. Bd. 53, S. 99 (Berlin 1935).

13) *Hollemann-Wiberg*, Lehrbuch d. anorg. Chemie 383 (Berlin 1951).

14) *Tammann, G.* und *E. Jenckel*, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 245 (1930).

15) *Kröger, C.*, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 376/84 (1936).

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Dormagen

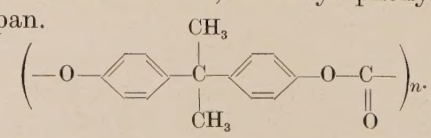
Die Kristallstruktur des Polycarbonats aus 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-propan[1])

Von A. Prietzschk

Mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 10. September 1957)

Über die Polycarbonate, besonders über die aromatischen Polyester der Kohlensäure, die durch Phosgenierung, z. B. von 4,4′-Di-oxydiphenylalkanen, hergestellt werden können, hat *H. Schnell* (1) ausführlich auf der Hamburger Chemiker-Tagung 1956 berichtet. Diese Kunststoffe zeichnen sich durch hohe Einfriertemperaturen und hohe Schmelztemperaturen aus. Einer der interessantesten unter ihnen ist das Polycarbonat aus 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-propan.



[1]) Vorgetragen im „erweiterten makromolekularen Kolloquium" in Freiburg am 8. März 1957.

Seine Einfriertemperatur wurde bei 150 °C gemessen, Schmelzerscheinungen wurden ab 220 °C beobachtet. Seine Schmelztemperatur ist in hohem Maße von seinem Kristallisationszustand abhängig. Unterhalb der Einfriertemperatur kristallisiert das Polycarbonat nicht merklich, und auch oberhalb der Einfriertemperatur werden nur geringe Kristallisationsänderungen beobachtet. Verhältnismäßig leicht läßt es sich dagegen aus einer Lösung in Methylenchlorid durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels kristallisieren.

Die Kristallisationseigenschaften eines Kunststoffes sind für seine technologischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Ohne Kristallisation und ohne Orientierbarkeit erreicht man z. B. keine Festigkeiten. Daher war es von Interesse, die Kristallstruktur dieses Polycarbonats zu untersuchen.

1. Kristallisationsverhältnisse

Einige Aufschlüsse über die Kristallisationsverhältnisse geben schon einfache Betrachtungen der Röntgendiagramme.

Das erste Diagramm mit den breiten Ringen wird von den meisten Proben erhalten, das zweite nur von Proben, die durch sehr langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus der Lösung kristallisiert sind. Im zweiten Falle liegen sicher Kristalle vor. Bei einem genauen Vergleich der Diagramme zeigt sich, daß die diffusen Ringe im ersten Diagramm bei denselben Glanzwinkeln liegen, bei denen sich im zweiten Diagramm die Interferenzen häufen. Einzelne Interferenzringe des diffusen Röntgendiagramms sind so deutlich, daß sie mit Interferenzringen des zweiten Diagramms identifiziert werden können. Auf den Originalaufnahmen ist der Zusammenhang noch besser zu erkennen. Auch an dem intensiven diffusen Ring sind sichere Zeichen dafür vorhanden, daß er aus sich überlagernden breiten Kristallinterferenzen besteht und nicht als Beugungserscheinung eines rein amorphen Zustandes aufzufassen ist. Das erste Diagramm deutet daher eine Ordnung an, die der des zweiten Diagramms ähnlich ist, nur handelt es sich dabei um eine kristallähnliche Nahordnung innerhalb weniger Moleküleinheiten.

Neben dem kristallinen Anteil ist noch ein nichtkristalliner Anteil im Polycarbonat vorhanden, der durch den Streuhintergrund der Röntgendiagramme in Erscheinung tritt. Für seine Abschätzung wurde, ähnlich dem Verfahren von *Hermans* und *Weidinger* (2), aus den radialen Intensitätskurven der Röntgendiagramme nichtorientierter Proben eine Kennzahl genommen, die mit Zunahme des

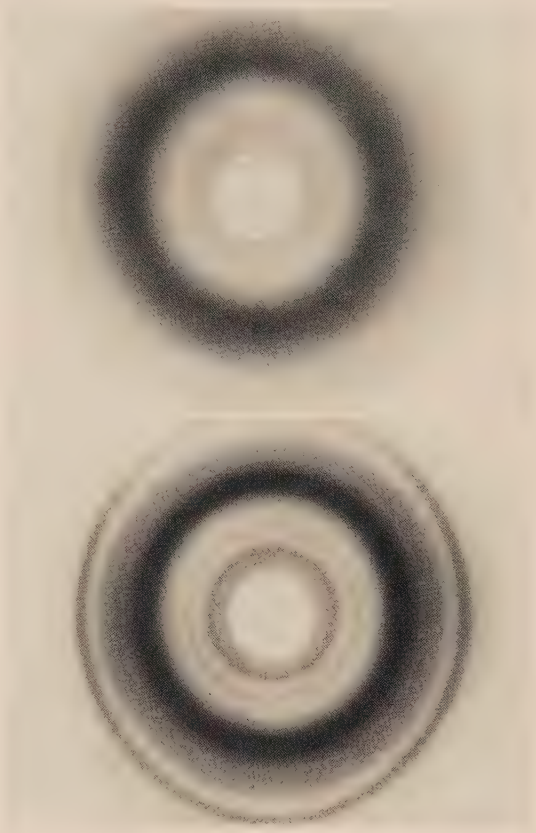


Abb. 1. Röntgendiagramme: von wenig kristallisiertem Polycarbonat (oben), von kristallisiertem Polycarbonat (unten)

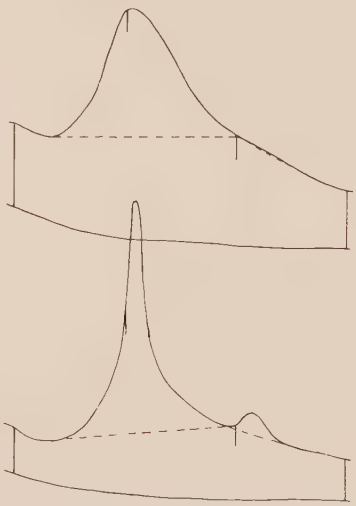


Abb. 2. Radiale Intensitätskurven der Röntgendiagramme aus Abb. 1

kristallinen Anteils, aber auch mit der Vergrößerung und mit der Entstörung der Kristallite wächst.

Die Kurven, die mit einem *Berthold*-schen Zählrohrgoniometer aufgenommen worden sind, sind zu diesem Zwecke möglichst reproduzierbar in einen kristallinen und in einen als nichtkristallin erkennbaren Streuanteil zerlegt worden (Abb. 2). Das Verhältnis der Kurvenfläche des hauptsächlichen kristallinen Streuanteils zur Höhe des Hintergrundes ist dann unsere Kennzahl, die außerdem noch von der experimentellen Anordnung abhängig ist. Die Kennzahl läßt Aussagen über Veränderungen des kristallinen Anteils in einem Stoff und unter Vorbehalt großer Fehlerbreiten auch Vergleiche zwischen verschiedenen Kunststoffen zu.

Tabelle 1

Verhältnis der kristallinen Streuung zur nicht als kristallin erkennbaren Streuung

Kunststoff	$\left(\frac{\text{Kristalline Streuung}}{\text{Nichtkrist. Streuung}}\right)$	Breite des Hauptmaximums
Polycarbonat		
nachkristallisiert	0,5 –0,7	0,8–2,8°
nicht nachkristallisiert	0,38–0,5	2,8°
Perlon	0,90	0,8°
Hydratzellulose	0,45	1,0°
Dralon	0,28	
Polyvinylchlorid	0,10	
PCU	0,09	

Sie schwankt beim Polycarbonat, je nachdem es mehr oder weniger kristallisiert ist, zwischen 0,3 und 0,7, also um etwa die Zahl der Hydratcellulose, für die ein kristalliner Anteil von 40% angegeben wird. Kunststoffe, die mehr als Thermoplaste verwendet werden, liegen bedeutend niedriger; auf ihren Röntgendiagrammen sind über einem intensiven Untergrund nur sehr schwache Maxima zu erkennen.

Die Kristallisationsänderungen äußern sich außerdem in den Interferenzbreiten, deren Verbreiterungen auf einem Teilcheneffekt oder auf einer Gitterverzerrung beruhen können.

Im Laufe der Untersuchungen ist es gelungen, orientierte und kristallisierte Polycarbonatfolien herzustellen. Das Diagramm (Abb. 3) einer solchen Folie zeigt eine hohe Orientierung und eine weitgehende Kristallisation an. Die Löslichkeit dieser Folien ist zurückgegangen, und ihre Festigkeit hat sich um ein Mehrfaches erhöht.

Mit den beschriebenen Kristall- und Textureigenschaften besitzt das Polycarbonat die strukturellen Voraussetzungen eines Kunststoffes, der auf verschiedenen Gebieten angewendet werden kann.

2. Kristallstruktur

Als Grundlage der Kristallstrukturanalyse diente das Faserdiagramm auf Abb. 3. Der

Abb. 3. Faserdiagramm einer hochorientierten und kristallisierten Polycarbonatfolie

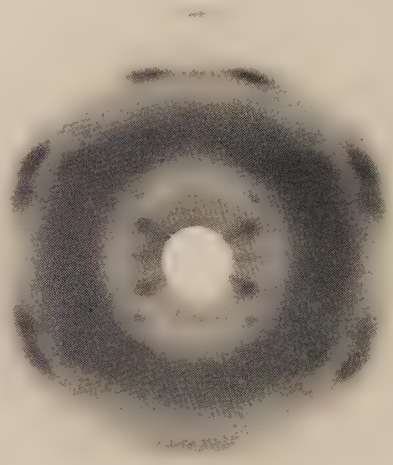


Abb. 4. Schwenkdiagramm mit Fokussierung auf den Meridianreflex (004)

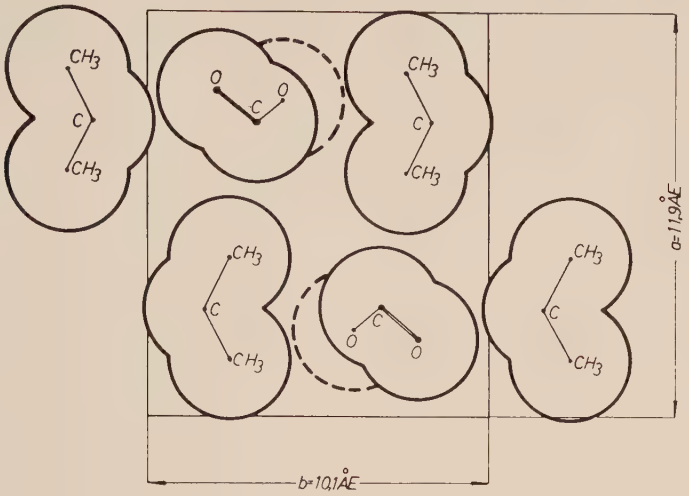


Abb. 5. Basisfläche der Elementarzelle

Äquator ist nur mit einem intensiven Reflex und zwei schwachen Reflexen vertreten. Die schwachen Reflexe sind auf den Reproduktionen undeutlich, deutlich heben sich dagegen die Schichtlinien ab. Meridianreflexe sind kaum zu erkennen, sie konnten aber auf einem Schwenkdiagramm, bei dem der 4. Meridianreflex in Reflexionsstellung stand, nachgewiesen werden.

Aus den Schichtlinienabständen ergibt

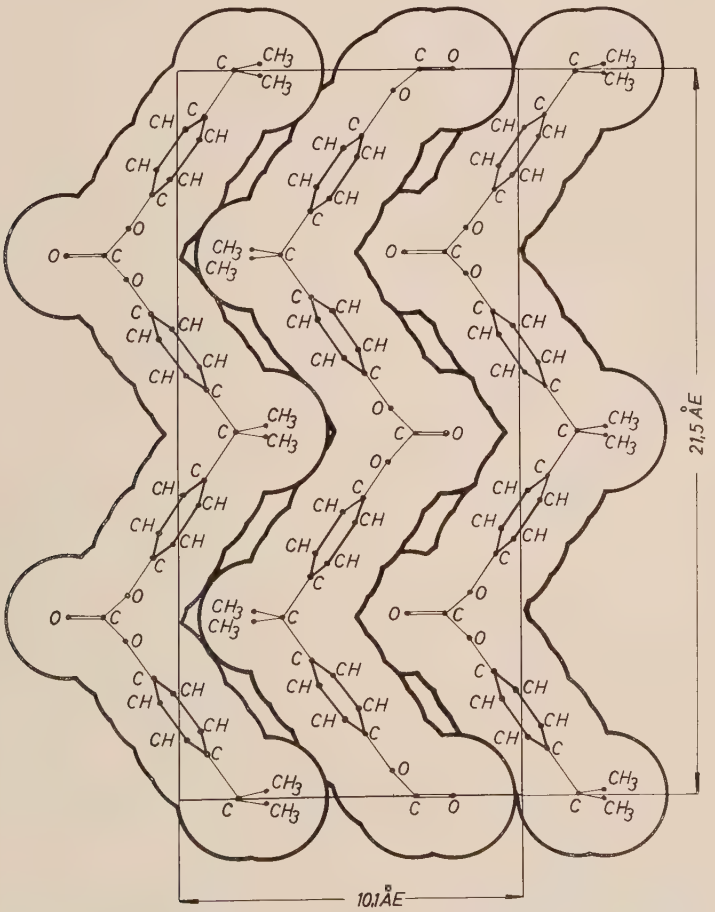


Abb. 6. *bc*-Ebene der Elementarzelle des Polycarbonates aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan

sich die Länge der Identitätsperiode in der Faserrichtung zu 21,5 Å. Die Identitätsperiode ist je nach Nr. der Schichtlinie verschieden. Nach Untersuchungen *Wallners* (3) an Perlon tritt dieser Effekt auf, wenn die Kristallitlänge so klein ist, daß sie nur aus wenigen Identitätsperioden besteht. Im Vergleich damit müßte auch bei unserem Polycarbonat die Kristallitlänge als klein angenommen werden, nach grober Schätzung etwa 6 Identitätsperioden oder ca. 120 Å.

Tabelle 2
Röntgenreflexe

h k l	Intensität	h k l	Intensität
0 2 0	*sst*	0 3 3	*s*
4 0 0	*s*	4 0 3	*s*
0 4 0	*s*	0 4 3	*s*
		0 0 4	*m*
1 0 1	*m*	1 0 4	*m*
2 0 2	*s*	2 0 4	*s*
0 2 1	*s*	3 0 4	*s*
1 0 2	*m*	. . 5	*s*
2 0 2	*st*	1 0 6	*m*
2 2 2	*m*	0 0 7	*m*
3 1 2	*m*		
1 0 3	*m*	0 0 8	*m*
0 1 3	*s*	1 0 9	*m–s*
2 0 3	*m*	2 0 9	*m–s*
0 2 3	*m*		
3 0 3 }	*m*	. . 10	*m*
2 2 3 }		. . 11	*m*
		0 0 12	*s*

(..5); (..10) und (..11) sind Schichtlinienstreifen, die nicht mehr in Einzelreflexe aufgelöst sind.

Alle 28 bisher gefundenen Röntgenreflexe konnten innerhalb der Meßfehler als Reflexe eines rhombischen Gitters indiziert werden. Die Gitterkonstanten in den zur Dehnungsrichtung senkrechten Achsen ergeben sich daraus zu $a = 11{,}9$; $b = 10{,}1$. Die Gitterkonstante in der Faserrichtung ist gleich der Länge der Identitätsperiode $c = 21{,}5$ Å. Die reflektierenden Netzebenen stimmen zwar am besten mit der Raumgruppe $D_2 3$ überein, aber, da die Anzahl der zu dieser Bestimmung notwendigen Reflexe sehr klein ist, muß noch mit einer niedrigeren Gruppe ($D_2 2$ oder $D_2 1$) gerechnet werden. Die Zahl der Grundeinheiten in der Elementarzelle ist 8, so daß mit Rücksicht auf die Gitterkonstanten und Atomabstände 4 Molekülketten mit je zwei Grundeinheiten durch sie hindurchgehen.

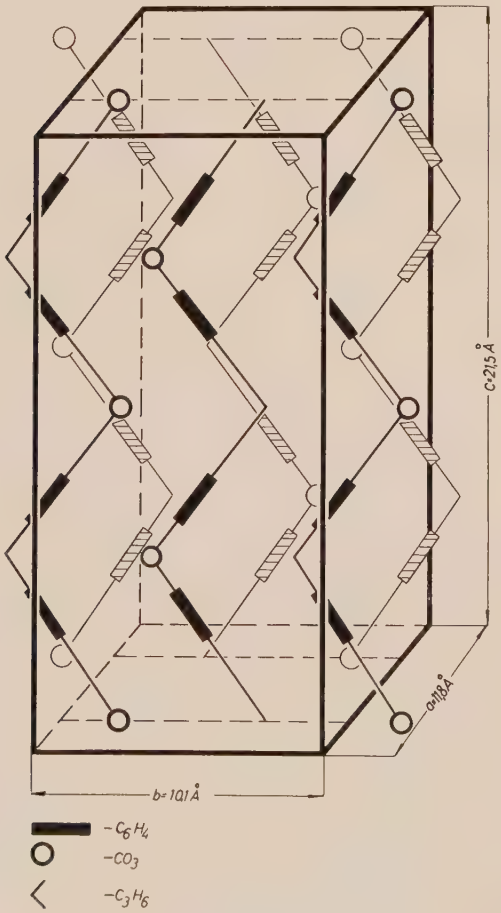


Abb. 7. Elementarzelle des Polycarbonates

Abb. 8. Röntgendiagramme einer Polycarbonatfolie: Folie senkrecht (oben), Folie parallel zum Röntgen-Strahl (unten)

Tabelle 3

Kristallstrukturdaten des Polycarbonates aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan

Kristallsystem:	rhombisch
Gitterkonstanten:	a = 11,9, b = 10,1, c = 21,5
Wahrscheinliche Raumgruppen:	$D_2 2$, $D_2 3$
Zahl der Grundeinheiten in der Elementarzelle:	8
Dichte der Kristalle:	1,30
Makroskopische Dichte:	1,20

Die Röntgen- oder die Kristalldichte berechnet sich aus dem Elementarvolumen und dem Gewicht der 8 Grundeinheiten zu 1,30. Sie ist etwa 8% größer als die makroskopische Dichte.

Tabelle 4

Dichten

Kunststoff	Kristalldichte	makroskopische Dichte	Dichteunterschiede
Polycarbonat	1,30	1,20	8%
Perlon	1,23	1,15	6%
Hydratzellulose	1,60	1,52	5%

Die Dichtedifferenzen bei Zellulose und bei Perlon sind etwas geringer. Das liegt vielleicht daran, daß die Moleküle des Polycarbonats in den nichtkristallinen Bereichen sperriger sind als die der Zellulose oder des Perlon.

3. Lage der Moleküle im Kristallgitter

Die Moleküllage im Kristallgitter wurde mit Hilfe der Stuart-Brieglebschen Atommodelle untersucht. Unter Einhaltung der gefundenen Gitterabmessungen erscheint als Molekülform eine große Zickzackkette am wahrscheinlichsten. Einen Eckwinkel bildet der Tetraederwinkel des zentralen C-Atoms aus der Diphenylpropangruppe und den anderen Winkel die O-CO-O-Gruppe, das beweglichste Glied der Kette. Auf der einen Seite der Kette liegen dann die O-CO-O-Gruppen und auf der anderen Seite die CH_3-C-CH_3-Gruppen. In dieser Form haben die Grundeinheiten des Moleküls die der Identitätsperiode c entsprechenden kleinen Abmessungen. Die bei der O-CO-O-Gruppe noch existierende Beweglichkeit und die davon abhängige Länge zweier Grundeinheiten werden durch die benachbarten Ketten fixiert.

Die benachbarte Kette in der bc-Ebene ist gegenüber der ersten um 180° gedreht und um etwa $b/2$ und $c/4$ verschoben. Dann liegt der starre Tetraederwinkel der einen Kette in gleicher Höhe wie der bewegliche Winkelkomplex der anderen Kette und versteift diesen mittels der molekularen seitlichen Anziehungskräfte. Bei diesem Modell wird die Länge zweier Grundeinheiten gleich der gemessenen Gitterkonstanten c = 21,5 Å. Die übernächste Molekülkette bildet die nächste Identität zur ersten Kette und muß deshalb genau so liegen wie die erste, dadurch wird auch der röntgenographisch bestimmte Identitätsabstand zwischen den Ketten b = 10,1Å verifiziert.

Die Ebenen der aromatischen Ringe und die Achsen der CH_3-C-CH_3-Gruppen müssen senkrecht auf der bc-Ebene stehen. Die Durchmesser der aromatischen Ringe bzw. ihre größten Abmessungen betragen ohne Berücksichtigung der H-Atome bei *van der Waals*scher Bindung 5,8 bzw. 5,9 Å und passen daher mit ihren größten Ausdehnungen am besten in die Richtung der längsten Kristallachse der Basisfläche: Das ist die a-Achse, die 11,9 Å lang ist. Wenn nun die in Richtung a folgende Molekülebene aus der dargestellten Ebene durch die Translationen $a/2$, $b/2$ und $c/4$ hervorgeht, wird am ehesten eine Übereinstimmung mit der Raumgruppe $D_2 2$ erzielt.

Dann liegen die langen CH_3-C-CH_3-Gruppen der vorderen Ebene so, daß sie in die Aussparungen der folgenden Ebene, die in der Umgebung der O-CO-O-Gruppen vorhanden sind, hineinragen.

Die Strukturen zweier in einer Kette aufeinanderfolgender Grundeinheiten sind verschieden voneinander. Wahrscheinlich sind sie etwas gegeneinander gedreht oder senkrecht zu ihrer gemeinsamen Achse verschoben. Auch die benachbarten O-CO-O-Gruppen einer Kette können zwei verschiedene Lagen einnehmen.

An dieser Stelle soll noch eine interessante Orientierungserscheinung in Folien erwähnt werden (Abb. 8). Beim oberen Diagramm stand die Folie senkrecht, beim unteren Diagramm parallel zum Röntgenstrahl. Senkrecht zum Röntgenstrahl reflektiert die (020)-Ebene schwach, parallel zum Strahl stark. An weniger gut kristallisierten Folien wurde ein ähnlicher Effekt schon früher von *Martens* gefunden. Die Schichtlinienreflexe verhalten sich entsprechend. Im Zusammenhang mit unserem Modell sagt dieser Befund, daß die Ebenen der aromatischen Ringe hauptsächlich in der Folien-Ebene liegen.

Das Kristallisationsprinzip des Polycarbonates ist anscheinend nur das Prinzip des

kleinsten Volumens und beruht nicht auf gerichteten Kräften. In der *bc*-Ebene ist die gegenseitige Lage der Molekülketten durch die Zickzack-Form und in der *a*-Richtung ist die Lage benachbarter Ebenen durch die langen CH_3-C-CH_3-Gruppen und durch die Hohlräume in Umgebung der O-CO-O-Gruppen fixiert. Gerichtete Nebenvalenzen, wie z. B. die H-Brücken, die teilweise das Ordnungsprinzip in den Polyamiden begründen, sind nicht vorhanden.

Die hohen Umwandlungstemperaturen des Polycarbonates müssen deshalb aus anderen Struktureigenschaften erklärt werden. Wie *H. Schnell* (4) schon in seinem Vortrag erwähnt hat, ist das Molekül verhältnismäßig starr. Nach Betrachtungen von *H. Stuart* (5) wird die Schmelztemperatur durch die Starrheit der Fadenmoleküle erhöht. Ein typisches Beispiel ist das Polytetrafluoräthylen. Beim Polycarbonat kommt noch hinzu, daß die ineinandergreifenden Molekülketten ihren Abstand wesentlich mehr vergrößern müssen als z. B. die aliphatischen Ketten, um sich aneinander vorbeischieben zu können. Für kristallisationsändernde Bewegungen müssen daher so große Energien aufgewendet werden, wie sie nur bei sehr hohen Temperaturen vorhanden sind.

Zusammenfassung

Das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan läßt sich also trotz seines sperrigen Baues durchaus kristallisieren und orientieren. Seine Kristallstruktur ist infolge des Ineinandergreifens der großen Zickzackketten mit ihren aromatischen Ringen sehr stabil. Dieser Umstand und die große Steifheit der Moleküle können als Ursachen für die hohen Umwandlungstemperaturen angesehen werden.

Schrifttum

1) *H. Schnell*, Angew. Chem. **68**, 633 (1956).

2) *P. H. Hermans* und *A. Weidinger*, J. Appl. Phys. **19**, 491 (1948).

3) *L. G. Wallner*, Mh. Chem. **79**, 279 (1948).

4) Vgl. *Stuart*, Physik der Hochpolymeren Bd. III § 51 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).

Aus der Universität Kiel, Lehrfach für Kolloidchemie

Über Gele als Salze von Polyelektrolyten

Von Heinrich Thiele und Hans Affeldt

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 11. Juni 1957)

Wenn vier *mono*mere Ionen miteinander reagieren, so scheidet sich nach Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ein Salz als schwerlöslicher Niederschlag ab, wie

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,NaJ \rightleftharpoons \underline{PbJ_2} + 2\,NaNO_3.$$

Das PbJ_2 bildet ein definiertes Kristallgitter, in welchem die Gitterbausteine wohlgeordnet und dicht in einem dreidimensionalen Netz angeordnet sind.

Wenn von diesen Ionen aber eines *poly*mer ist, also ein Polyelektrolyt vorliegt – sei es als Anion oder Kation –, so kann sich durch doppelte Umsetzung auch ein schwerlösliches Salz bilden. Dieses Salz ist aber nicht kristallin, sondern kolloid. Es kann ein Gel oder eine Gallerte sein:

$$2\,\text{Na-Alginat} + Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons \underline{Pb(\text{Alginat})_2} + 2\,NaNO_3.$$

Das Alginat als Polyelektrolyt ist das Polyanion; das gebildete schwerlösliche Salz Pb-Alginat erscheint als Gel oder Gallerte und ist mehr oder weniger hydratisiert. Dieses Pb-Alginatgel besteht aus einem Raumnetz von lockeren, ungeordneten Alginatfäden, welche durch Pb-Brücken hauptvalenzmäßig miteinander verknüpft sind. In dem Raumnetz zwischen den Fäden befindet sich viel Wasser.

Auf diese Weise läßt sich die Bildung eines Gels bei Polyelektrolyten verstehen in Analogie zur Bildung eines schwerlöslichen kristallinen Niederschlages bei der Reaktion von monomeren Ionen.

Läßt man Me^{2+}-Ionen langsam in den Polyelektrolyten eindiffundieren, so werden seine anisometrischen Teilchen – in diesem Fall die Alginatfäden – zuerst geordnet und dann fixiert. Es entstehen unter bestimmten Bedingungen Gele mit geordneten Teilchen (1, 2). Vermutlich überbrückt jedes zweiwertige Ion zwei Carboxylgruppen benachbarter Ketten (3, 4, 5, 6, 7). Damit werden die Alginatfäden räumlich zu einem heteropolaren Hauptvalenzgel geordnet vernetzt. Die Bildung eines solchen ionotropen Geles kann als Vielfachmembranbildung senkrecht zum Ionenstrom angesehen werden. Parallel zur Diffusionsrichtung der Ionen kann sich außerdem eine Kapillarstruktur ausbilden; die

Kapillaren sind Dehydratationswege (8). Die Me^{2+}-Konzentration nimmt gemäß des bei der Gelbildung stattfindenden Ionenaustausches zugunsten der Na^{+}-Konzentration ab.

Je nach Art des Me^{2+}-Ions zeigen die Gele Unterschiede in Bezug auf Wassergehalt, Festigkeit, Quellbarkeit, Doppelbrechung, Kapillarstruktur und Vorzone. Alle Größen sind miteinander verknüpft: Starke Doppelbrechung ist gleichbedeutend mit geringem Wassergehalt, großer Festigkeit, ausgeprägter Kapillarstruktur und schwacher Vorzonenausbildung. Diese Eigenschaften nehmen ab in der Reihe Pb > Cu > Cd > Ca > Co > Ni > Zn, weil ionenspezifisch eine verschieden starke Vernetzung erfolgt. Man hat nun angenommen, daß die Carboxylgruppen in unterschiedlichem Maße besetzt seien. Das Bleiion müßte dann mehr Carboxylgruppen besetzen als beispielsweise das Calciumion. Mit dieser Hypothese wäre die lockere Struktur des Ca-Alginats gegenüber dem festeren Pb-Alginat erklärt und damit auch die kleinere Doppelbrechung, stärkere Quellung und die übrigen Eigenschaften.

Unsere Untersuchungen für Gele im Elektrolytüberschuß als auch für die Hauptzonen der im Solüberschuß entstandenen Gele haben aber ergeben, daß die Carboxylgruppen stets vollständig mit Gegenionen besetzt werden. Die Ionenspezifität kann also ihre Ursache nicht in einem wechselnden Besetzungsgrad haben.

Eine Möglichkeit, etwas über die Affinität der gelbildenden Ionen auszusagen, bot die Verschiebbarkeit des Gleichgewichts der Gelbildung. Die Untersuchung ergab, daß die Leichtigkeit, mit der das Gleichgewicht entgegen der Gelbildung zu verschieben ist, in der Reihenfolge der Gegenionen Pb < Cu < Cd < Ca zunimmt. Dies läßt auf abnehmende Affinität der Gegenionen in dieser Reihe schließen. In derselben Reihe, wie die Affinität der Gegenionen abnimmt, steigt der Wassergehalt der Gele an. Dieser Zusammenhang läßt vermuten, daß vom Blei- zum Calciumalginat der Anteil an heteropolarer Bindung zunimmt und damit die Möglichkeit, mehr Wasserdipole an die vernetzende Bindung anzulagern.

Für den Quellungsgrad besteht neben der Ionenspezifität noch eine Abhängigkeit von der Konzentration derjenigen Kationen, welche die Alginatfäden *nicht* vernetzen, aber im Augenblick der Gelbildung *anwesend* sind. Alle bei der Gelbildung anwesenden Kationen beeinflussen die Gelstruktur. Kobalt- und Nickelalginat verhalten sich anders, sie sind in Wasser ziemlich stark löslich.

Die zur *Darstellung* von Bleialginat[1]) verwendeten Sole mußten vorher dialysiert werden, weil das Natriumalginat etwas lösliches Sulfat als Verunreinigung enthielt.

Zur Darstellung ionotroper Gele aus Sol und Elektrolytlösung gibt es zwei Wege. Im zentrifugalen Ionenstrom gewachsene Gele wurden auf folgende Weise erhalten:

Eine Petrischale von 8—10 cm Durchmesser wurde einen Zentimeter hoch mit Alignatsol gefüllt und in die Mitte mit einer Pipette 1—2 ml Elektrolytlösung gegeben. In einem Schrank, der durch fließendes Leitungswasser auf 12 °C thermokonstant war, blieben die Schalen 24 Stunden sich selbst überlassen. Das gebildete Gel hatte die Form einer kreisrunden Scheibe.

Zur Darstellung von Gelen im zentripetalen Ionenstrom wurde das Sol in die Elektrolytlösung getropft. Durch Membranbildung an der Grenze zwischen Sol und Elektrolyt entstanden gleichmäßige, 3—5 mm große Gelkügelchen. Die Mengen waren so gewählt, daß jeweils in 100 ml Elektrolytlösung 30–35 g Sol eingetropft wurden, entsprechend einer Natriumalginatmenge von rund 400 mg.

Bestimmung des Besetzungsgrades

1. Elektrolytüberschuß

Einmal wurde die Zahl der reaktionsfähigen Carboxylgruppen und zum anderen der Metallgehalt pro Gewichtseinheit Alginat analytisch ermittelt. Dann ließ sich der Metallgehalt gemäß der Reaktionsgleichung bei vollständiger Besetzung vorhersagen. Aus dem berechneten und dem analytisch ermittelten Metallgehalt wurde der Besetzungsgrad bestimmt und als Quotient angegeben.

Die Anzahl an reaktionsfähigen Carboxylgruppen im Alginat wurde so ermittelt, daß durch Ionenaustausch das Metallalginat quantitativ in Alginsäure überführt und diese mit 0,1 n Natronlauge potentiometrisch titriert wurde. Die reine Alginsäure zur Carboxylgruppenbestimmung wurde dadurch erhalten, daß entweder im Na-Alginat das Natrium gegen Wasserstoff oder daß im Me^{2+}-Alginat das zweiwertige Metall gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde. Für ein Sol wurde so durch drei parallel laufende Carboxylgruppenbestimmungen der Alginsäuregehalt sicher festgestellt. Dann genügt für weitere Versuche die Kenntnis der eingetropften Solmenge, um die Zahl der Carboxylgruppen im Gel vorherzusagen. Voraussetzung ist quantitativer Umsatz; diese Bedingung ist bei Elektrolytüberschuß stets erfüllt, wie sich gezeigt hat.

Der Alginsäuregehalt des verwendeten lufttrockenen Na-Alginates beträgt 62,7%. Diese Zahl wurde als Mittelwert von sieben Einstellungen mit maximaler Abweichung von ± 1,8% gefunden.

2. Solüberschuß

Bei Gelbildung im Solüberschuß wird das Sol nicht quantitativ zum Gel umgesetzt. Es ließ sich also nicht auf Grund einer eingesetzten Solmenge mit bekanntem Carboxylgruppengehalt ohne weiteres der Metallgehalt für einen vollständigen Besetzungsgrad vorhersagen,

[1]) Für alle Versuche wurde ein Alginat der Firma A. S. Protan, Drammen (Norwegen), verwendet.

sondern der Metallgehalt mußte ebenso wie die Carboxylgruppenzahl aus demselben Metallalginat nebeneinander bestimmt werden. Zunächst wurden die Metallionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht, dann die Alginsäure von anhaftender Mineralsäure freigewaschen und die Alginsäure titriert. Das Metall wurde entweder in der Austauschersäure bestimmt oder in der Asche. Im ersten Fall wurde die die zweiwertigen Metallionen enthaltende Mineralsäure abfiltriert, gesammelt und eingedampft. Saure Oxydation ist dem einfachen Verglühen vorzuziehen, weil die Metalloxyde sich nur schwer aus der Porzellanschale entfernen ließen.

Pb, Cd, Ca, und Zn wurden komplexometrisch mit dem Di-Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure bestimmt (9). Cu und Co wurden als Anthranilat gefällt und gewogen (10). Ni wurde gravimetrisch mit Dimethylglyoxim bestimmt (11).

In dieser Weise wurden Gele von Pb-, Cu-, Cd-, Ca-, Co-, Ni- und Zn-Alginat auf ihren Besetzungsgrad untersucht. Die Gele waren hergestellt sowohl im Elektrolytüberschuß als auch im Solüberschuß.

Bei Gelbildung im *Elektrolytüberschuß* ließ sich die Konzentration der Elektrolytlösung bis 0,02-normal an Pb-, Cu- und Cd-Nitrat herabsetzen, ohne die Gelbildung zu beeinflussen. Das aus 0,02-normaler $Ca(NO_3)_2$-Lösung hergestellte Gel dagegen war zu weich. Dieselbe Erscheinung trat bei Co-, Ni- und Zn-Alginat schon bei einer Konzentration von 0,05-normal auf. Bei *Solüberschuß* wurden nur Konzentrationen von 1- und 0,1-normal verwendet, weil bei kleineren Konzentrationen eine so große Elektrolytmenge eingesetzt werden mußte, um genügend große Gelscheiben zu erhalten, daß eine allzu große Verdünnung des Soles mit Fortschreiten der Reaktion auftrat. Zur Bestimmung des Besetzungsgrades wurde stets nur die Hauptzone der Gelscheiben verwandt. Co- und Ni-Alginat wurde mit Äthanol-Wasser gewaschen.

Der größte Fehler mit $\pm$ 1,8% liegt in der Bestimmung des Äquivalentgewichtes der Alginsäure. Trotz der mit Sorgfalt durchgeführten Elektrotitrationen ließ es sich nicht genauer bestimmen. Demgegenüber werden die Fehler bei der Einwaage gering sein. Die Verwendung von organischen Fällungsreagentien mit einem sehr günstigen Umrechnungsfaktor und die mit 0,01-molarer AeDTE genau durchzuführende Titration bedingten ebenfalls nur einen kleinen Fehler. Der maximale Gesamtfehler liegt bei $\pm$ 2%.

Außerdem wurden Versuche mit verschiedenen Anionen ausgeführt. Die Konzentration der Elektrolytlösung betrug dabei immer 1 val/l.

Ergebnis:

Stets werden die Carboxylgruppen quantitativ mit Me^{2+}-Ionen besetzt, unabhängig von der Konzentration der zur Gelbildung verwandten Elektrolytlösung, sofern nur genügend Ionen vorhanden sind. Die Anionen sind *ohne* Einfluß auf den Besetzungsgrad. Eine Ausnahme bildet Kupferacetat vermutlich infolge einer Komplexbildung.

Tabelle 1

Gelbildung im Elektrolytüberschuß			Gelbildung im Solüberschuß		
Elektrolyt	Konzentration in val/l	Besetzung in %	Elektrolyt	Konzentration in val/l	Besetzung in %
$Pb(NO_3)_2$	1	101,6	$Pb(NO_3)_2$	1	100,9
	0,1	99,2		0,1	98,9
	0,05	100,8			
	0,02	98,0			
$Cu(NO_3)_2$	1	100,0	$Cu(NO_3)_2$	1	99,5
	0,1	99,2		0,1	100,5
	0,05	100,8			
	0,02	98,7			
$Cd(NO_3)_2$	1	99,6	$Cd(NO_3)_2$	1	99,8
	0,1	99,7		0,1	99,7
	0,05	101,5			
	0,02	101,0			
$Ca(NO_3)_2$	1	100,8	$Ca(NO_3)_2$	1	98,7
	0,1	99,0		0,1	99,2
	0,05	100,2			
$Co(NO_3)_2$	1	100,4	$Co(NO_3)_2$	1	99,5
	0,1	101,7	8	0,1	101,2
$Ni(NO_3)_2$	1	102,5	$Ni(NO_3)_2$	1	98,6
	0,1	98,9		0,1	100,4
$Zn(NO_3)_2$	1	97,3	$Zn(NO_3)_2$	1	102,4
	0,1	100,7		0,1	101,6

Tabelle 2

Elektrolytüberschuß		Solüberschuß	
Elektrolyt	Besetzungsgrad in %	Elektrolyt	Besetzungsgrad in %
$CuCl_2$	98,8	$CuSO_4$	100,2
$Cu(AcO)_2$	143,0	$Cu(AcO)_2$	109,0
$CdCl_2$	97,8	$CdSO_4$	100,6
$Cd(AcO)_2$	102,1	$Cd(AcO)_2$	101,3
$CaBr_2$	97,3	$CaCl_2$	98,8
CaJ_2	98,0	$CaBr_2$	101,2
$NiSO_4$	98,1	$NiSO_4$	98,2
$ZnSO_4$	97,9	$ZnSO_4$	102,1

Messung der Ionenspezifität durch Verändern des Gleichgewichts

1. Theoretische Überlegungen

Als Grund für die ionenspezifische Gelbildung käme eine verschieden große Affinität der Ionen in Frage. Um dies festzustellen, muß eine experimentell zugängliche Größe gefunden werden, welche auf die Affinität rückschließen läßt. An Gelen und Gallerten

bereiten die üblichen physikalisch-chemischen Messungen der Affinität noch Schwierigkeiten. Für eine kalorimetrische Messung ist es unmöglich, genau einzuwägen, weil der Wassergehalt der Alginsäure und ihrer Salze nicht exakt zu bestimmen ist. Trocknen unter schonenden Bedingungen – wie über P_2O_5 im Vakuum – ist nicht vollständig, während bei erhöhter Temperatur bereits Zersetzung eintritt (12).

Die Löslichkeit läßt sich nicht messen, weil die Alginate als vernetzte Polyelektrolyte nicht in echte Lösung gehen, sondern nur begrenzt quellen. Aus dem gleichen Grunde ist eine Bestimmung des Dissoziationsgrades nicht möglich.

Versuche, die maximale Nutzarbeit aus elektrochemischen Daten zu bestimmen, scheitern an dem unbestimmbaren Einfluß der Phasengrenz- und Membranpotentiale und an den unbekannten Ionenaktivitäten im Gel.

Dagegen besteht die Möglichkeit, das sich bei der Gelbildung einstellende Gleichgewicht zu verschieben. Die Gelbildung aus Na-Alginatsol und der Lösung eines divalenten Elektrolyten ist ein reversibles Gleichgewicht.

Durch Eintropfen von Na-Alginatsol in eine überschüssige Elektrolytlösung wurden 3–5 mm große Gelkügelchen dargestellt. Durch Erhöhen der $NaNO_3$-Konzentration in der Elektrolytlösung läßt sich die Gleichgewichtseinstellung soweit verschieben, daß die Rückreaktion merkbar wird. Die Carboxylgruppen des Alginats sind nicht mehr im stöchiometrischen Verhältnis mit Me^{2+}-Ionen, sondern zum Teil mit Na^+-Ionen besetzt.

Als Maßzahl für die Verschiebbarkeit des Gleichgewichts kann die Menge an Natriumnitrat gelten, die der Elektrolytlösung zugefügt werden muß, damit die Gelbildung nicht mehr quantitativ verläuft. Sie ist um so kleiner, je kleiner die $Me(NO_3)_2$-Konzentration in der Elektrolytlösung ist.

Das Gleichgewicht wurde für Pb-, Cu-, Cd- und Ca-Alginat untersucht. Beim Zn-Alginat ist das Gleichgewicht in Übereinstimmung mit der Ionenreihe leichter zu verschieben als beim Ca-Alginat. Zn-Alginat-Gele sind wegen ihrer geringen Festigkeit schwierig zu handhaben; daher wurden sie nicht näher untersucht.

Die auf 100 ml berechneten Äquivalente an Na-Nitrat wurden in soviel der Me^{2+}-Nitratlösung aufgelöst, daß 100 ml Gesamtelektrolytlösung entstanden. In 1n, 0,2n, 0,1n, 0,05n und 0,02n Me^{2+}-Nitratlösung wurden schrittweise ansteigend bis zu 7 Äquivalente Na-Nitrat gelöst.

Durch Eintropfen einer bekannten Menge Alginatsol mit vorher bestimmtem Carboxylgehalt in diese Elektrolytlösung entstanden Gele, deren Besetzungsgrad ermittelt wurde. Bei einer bestimmten Anzahl von Äquivalenten an $NaNO_3$ wird das Gleichgewicht soweit nach links gebracht, daß die Reaktion nicht mehr quantitativ nach rechts verläuft. Der Besetzungsgrad der Carboxylgruppen sinkt unter 100%. Der $NaNO_3$-Gehalt, der bei einer gegebenen $Me(NO_3)_2$-Konzentration gerade ausreichte, um keine vollständige Besetzung der Carboxylgruppen mehr zu erhalten, wurde als Grenzkonzentration definiert. Das Intervall zwischen dem letzten Wert mit vollständiger Besetzung und dem ersten mit nicht mehr vollständiger Besetzung betrug in Gebieten, in denen die Grenzkonzentrationen für die einzelnen Gegenionen eng zusammen lagen, $^1/_4$ Äquivalent an $NaNO_3$. Dort, wo sie weit auseinander lagen, wurde die Grenzkonzentration innerhalb eines Intervalles von $^1/_2$ Äquivalent bestimmt.

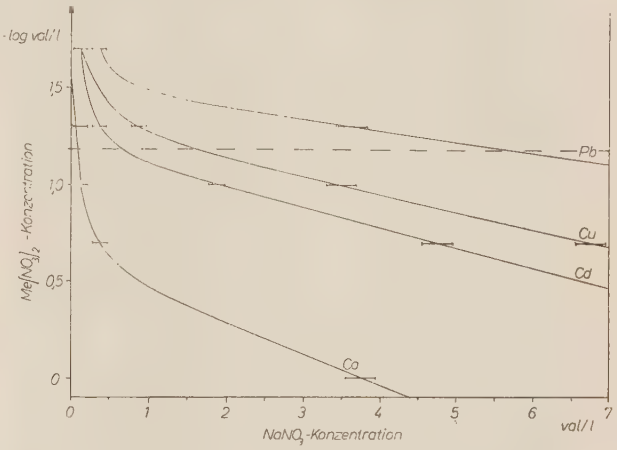


Abb. 1. Zustandsdiagramm der Gelbildung in Abhängigkeit von Me^{2+}- und Na-Nitratkonzentrationen

Trägt man für dasselbe Gegenion die $Me(NO_3)_2$-Konzentration auf der Abszisse und auf der Ordinate die zugehörige Grenzkonzentration an $NaNO_3$ auf, so ergibt sich eine Kurve (Abb. 1).

Die Kurven grenzen das untere Gebiet vollständiger Gelbildung ab gegen das obere Gebiet unvollständiger Gelbildung und Übergang in den Solzustand.

Das Gebiet, in welchem die Gele eine quantitative Besetzung der Carboxylgruppen mit Me^{2+}-Ionen aufweisen, wird vom Blei- zum Calciumalginat hin kleiner.

Für eine beliebige $Me(NO_3)_2$-Konzentration ist die zugehörige Grenzkonzentration an $NaNO_3$ abzulesen.

Für eine Konzentration von $^1/_{15}$-normal an $Me(NO_3)_2$ wurde ein Schnitt durch das Diagramm gelegt – unterbrochene horizontale Linie – und hieraus die Grenzkonzentration für Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Calciumalginat ermittelt.

In Spalte 1 der folgenden Tabelle ist diese Grenzkonzentration eingetragen. Zum Vergleich ist in Spalte 2 der Gangunterschied als Maß für die ionotrope Doppelbrechung gegenübergestellt, aus Mittelwerten der von *Andersen* (1a) und *Hallich* (8) durchgeführ-

ten Messungen. In Spalte 3 ist der Wassergehalt dargestellt und in Spalte 4 der Durchmesser der Kapillaren (8).

Tabelle 3

Gegenion	$NaNO_3$-Grenzkonzentration der Gelbildung val/l	Ionotrope Doppelbrechung in mμ	Quellungsgrad mg Wasser pro mg Trockensubstanz	Kapillarendurchmesser in mμ (Solseite)
Pb^{2+}	6,2	189	41	8
Cu^{2+}	1,6	159	53	35
Cd^{2+}	0,8	107	57	46
Ca^{2+}	0,2	32	127	200

Die Werte der $NaNO_3$-Grenzkonzentration als Maß für die Affinität und des Quellungsgrades zeigen, daß mit abnehmender Affinität der Wassergehalt zunimmt. Dies läßt sich so deuten, daß mit abnehmender Affinität der Anteil an heteropolarer Bindung zunimmt und an homöopolarer Bindung abnimmt. Je größer der Anteil an heteropolarer Bindung ist, um so mehr Wasserdipole können in das Gelgerüst eingelagert werden. Damit nimmt der Quellungsgrad zu.

Im Falle der Pb-, Cu-, Cd- und Ca-Alginatgele liegen vernetzte Makromoleküle vor. Das Gelgerüst verhindert ein Inlösunggehen: begrenzte Quellung. Wie weit die Quellung fortschreitet, wird bestimmt durch die Festigkeit des Gelgerüstes. Der Grad der Quellung nimmt vom Bleialginat zum Calciumalginat zu. Er stellt sich schon bei der Bildung der Gele ein und bedingt die übrigen ionenspezifischen Eigenschaften. Mit dem Quellungsgrad nimmt die Festigkeit der Gele ab. Da auch die Anzahl der Strukturelemente pro Volumeneinheit mit steigendem Quellungsgrad abnimmt, muß die ionotrope Doppelbrechung kleiner werden. Damit wiederum nimmt der Durchmesser der Kapillaren zu.

Dieses als Folge der unterschiedlichen Bindungsart der Gegenionen zu deutende Quellungsvermögen soll im folgenden als ionenspezifische Quellung bezeichnet werden.

Aufweitung

1. Versuche

Der Quellungsgrad wird nicht allein vom vernetzenden Me^{2+}-Ion bestimmt, sondern auch von den übrigen, in der Lösung und im Teilchen vorhandenen anderen Ionen. Ihr Einfluß hängt ab von Radius, Valenz und polarisierender Wirkung. Zur Klärung wurde der Quellungsgrad für im Elektrolytüberschuß hergestellte Gele ermittelt; einmal in Abhängigkeit von der $Me(NO_3)_2$-Konzentration und zum zweiten vom Zusatz an Ionen, welche *nicht* an der Gelbildung beteiligt sind, und zwar bei konstanter $Me(NO_3)_2$-Konzentration.

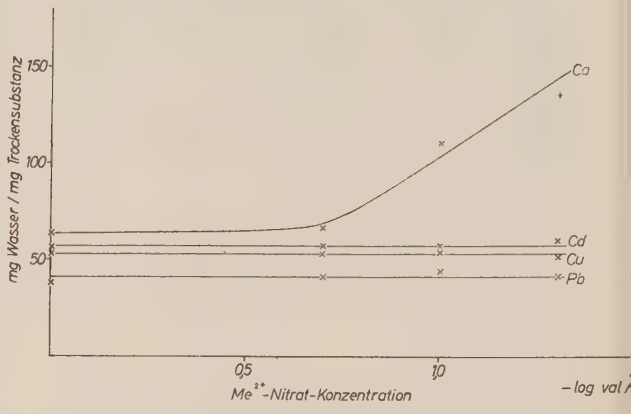


Abb. 2. Quellungsgrad und $Me(NO_3)_2$-Konzentration

Als Maß für den Quellungsgrad wurde der Wassergehalt folgendermaßen bestimmt:

Die im Elektrolytüberschuß aus einer abgewogenen Menge an Na-Alginat entstandenen Gelkügelchen wurden in ein Glasrohr mit Glasfrittenboden und Absaugrohr überführt. Durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe wurden sie von der überschüssigen Elektrolytlösung befreit. Dann wurde das Gel mit destilliertem Wasser überschichtet, und während aus einer hochstehenden Vorratsflasche in schneller Tropfenfolge reines Wasser hinzugelassen wurde, konnte das mit Elektrolyt beladene Wasser durch die Filterplatte durch Regeln des Ablaufhahnes in demselben Maße abtropfen. Durch diesen kontinuierlichen Wasserstrom wurde alle in den Hohlräumen des Gels befindliche Elektrolytlösung innerhalb der kurzen Zeit von 2 bis 3 Stunden ausgewaschen. Dies wurde im Ablaufwasser analytisch nachgewiesen.

Um vergleichbare Quellungswerte zu erhalten, wurden alle Gele 3 Stunden lang in dieser Weise gewaschen. Danach wurde das überstehende Wasser abgesaugt, noch 1 Minute lang Luft durch die Säule gezogen und das Gel gewogen. Die Gewichtszunahme abzüglich der durch die bekannte Einwaage an eingestelltem Alginatsol berechnete Trockensubstanz ergab den absoluten Wassergehalt. Die Bestimmung ist mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet. Vermutlich befinden sich im Alginatmakromolekül einige Bausteine ohne Carboxylgruppe (13).

Die Analyse des Alginats ergibt:

62,7% Alginsäure
9,8% Natrium
20,2% Wasser, bezogen auf Trocknen über P_2O_5 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Es können also maximal 7,3% Bausteine ohne Carboxyl vorhanden sein, vorausgesetzt, daß durch das Trocknen über P_2O_5 alles Wasser erfaßt wurde (12). Das würden bei einer Einwaage von rund 400 mg Na-Alginat etwa 30 mg Trockensubstanz sein. Da sich aber die Auswaage an Gel in der Größenordnung von mindestens 20 g bewegt, bedingt das nur einen Fehler von maximal 0,15%, der vernachlässigt werden kann, zumal die Wasserbestimmung durch die beim Wägen anhaftenden unterschiedlichen Wassermengen nicht exakter durchzuführen ist.

Der Wassergehalt ist in mg Wasser pro mg Trockensubstanz angegeben.

Bei Blei-, Kupfer- und Cadmiumalginat ändert sich bei abnehmender Elektrolytkonzentration der Wassergehalt nicht, dagegen steigt beim Calciumalginat der Quellungsgrad beginnend bei 0,2 normal.

Der Einfluß der Ionen, die nicht vernetzend wirken, wurde für den Fall untersucht, daß steigende Mengen $NaNO_3$ der Elektrolytlösung hinzugefügt wurden. Bei konstanter Me^{2+}-Konzentration wurde der Wassergehalt in Abhängigkeit vom $NaNO_3$-Zusatz bestimmt.

2. *Diskussion der Ergebnisse*

Der Wassergehalt der Gele hängt ab von der Natriumnitratkonzentration der Elektrolytlösung. In den Kurven der Abbildungen 3 und 4 ist diese Abhängigkeit für Pb-, Cu-, Cd- und Ca-Nitratlösung bei den Konzentrationen 1, 0,2, 0,1 und 0,05 val/l dargestellt.

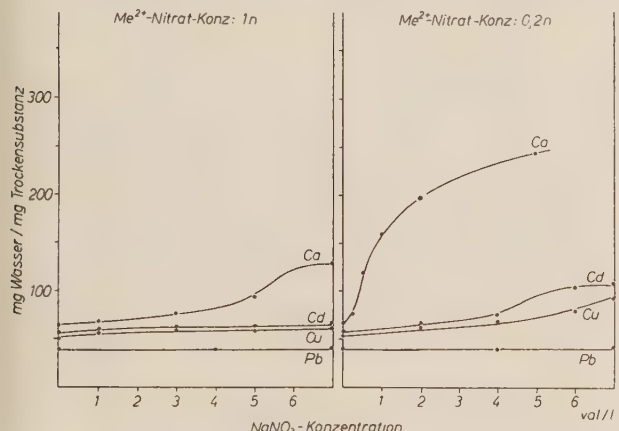


Abb. 3. Wassergehalt in Abhängigkeit von der $NaNO_3$-Konzentration bei 1- und 0,2-normaler $Me(NO_3)_2$-Konzentration

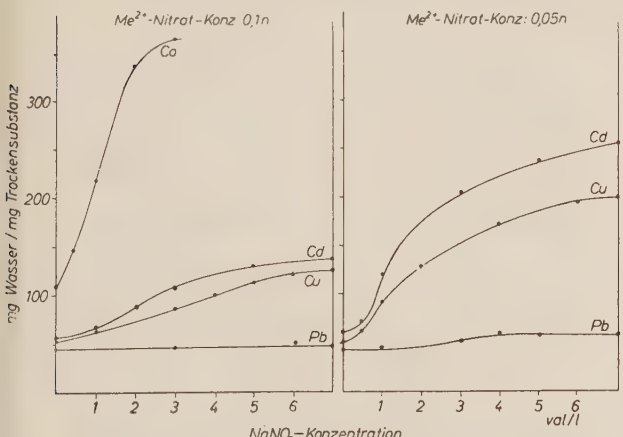


Abb. 4. Wassergehalt in Abhängigkeit von der $NaNO_3$-Konzentration bei 0,1- und 0,05-normaler $Me(NO_3)_2$-Konzentration *)

*) Bei Ca-Alginat ließen sich die Wassergehalte für kleine $Ca(NO_3)_2$- und große $NaNO_3$-Konzentrationen wegen der geringen Festigkeit der Gele nicht mehr exakt bestimmen

Der Anstieg der Kurven nimmt einmal zu mit fallender Me^{2+}-Konzentration und zum anderen bei gleicher Me^{2+}-Konzentration ionenspezifisch in der Reihe $Pb < Cu < Cd < Ca$.

Bei 1n Bleinitrat als Elektrolyt ist überhaupt kein Einfluß des Natriumnitrats auf den Wassergehalt festzustellen; desgleichen bei 0,2 und 0,1 normal, während bei 0,05 normal schon eine geringe Erhöhung des Wassergehaltes mit steigenden Mengen an Natriumnitrat zu bemerken ist. Mit Kupfernitrat als Elektrolyt ist schon bei 1 normal ein leichter Einfluß zu beobachten. Noch stärker wirkt sich der Natriumnitratzusatz beim Cadmium und Calcium aus. Der Wassergehalt dieser Gele nimmt immer mehr zu, so daß schließlich bei 0,05n Ca-Nitrat schon mit kleinen Mengen Na-Nitrat die Gele so wasserhaltig und weich werden, daß sie von der Flüssigkeit nicht mehr abgetrennt werden können.

Die Kurven steigen mit zunehmendem $NaNO_3$-Gehalt nur wenig, dann steiler an, durchlaufen einen Wendepunkt und streben einem Grenzwert zu.

Die stark hydratisierten Na-Ionen sind große Gebilde. Nach *Remy* (14) bindet ein Na^+-Ion 8,6 Moleküle Wasser. Na-Ionen dringen wie Me^{2+}-Ionen bei der Gelbildung durch die Gelmembran hindurch, und so viele von ihnen lagern sich zwischen das Gelgerüst, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat. Sie weiten die Gelstruktur auf.

Dieser Aufweitungseffekt ist um so stärker, je schwächer die vernetzende Bindung ist. In Übereinstimmung mit den früheren Versuchsergebnissen nimmt er in der Ionenreihe Pb < Cu < Cd < Ca zu. Bei kleinen $NaNO_3$-Konzentrationen steigt die Kurve nur wenig an. Dies beruht vermutlich auf der noch relativ großen Anzahl von Me^{2+}-Ionen, welche nicht durch Reaktion mit den Carboxylgruppen verbraucht sind. Die Verkürzung des schwach ansteigenden und die Verlängerung des steil ansteigenden Kurvenstückes mit fallender $Me(NO_3)_2$-Konzentration geben zu dieser Vermutung Anlaß. Mit steigender $NaNO_3$-Konzentration wird dann der Anteil der Me^{2+}-Ionen an der Gesamtkonzentration immer kleiner, und es dominiert mehr und mehr der Ausweitungseffekt durch Na-Ionen.

In diesem Sinne ist auch der Anstieg des Quellungsgrades mit fallender Me^{2+}-Nitratkonzentration ohne Zusatz von Na-Nitrat zu erklären, wie er beim Ca-Alginat auftritt. Durch die im Verhältnis zu den anderen Kationen weniger stark vernetzende Bindung im Ca-Alginat bedingt, genügt schon die bei der Reaktion entstehende Menge an $NaNO_3$ für eine Aufweitung. Diese ist um so stärker, je kleiner die Ca-Nitratkonzentration ist. Für die fester vernetzten Pb-, Cu- und Cd-Alginatgele ist die entstehende $NaNO_3$-Menge zu gering. Wird die $NaNO_3$-Konzentration so groß, daß sie das Gleichgewicht noch weiter zurückdrängt und keine vollständige Besetzung mehr vorhanden ist, so verstärkt die Lockerung der Struktur durch weniger Me^{2+}-Brücken die Aufweitung. Hinzu kommt bei nicht mehr vollständiger Besetzung die osmotische Wirkung der Na-Ionen (15).

Me^{2+}-Alginatgele sind räumlich vernetzte Systeme, auch wenn der Grad der Vernetzung

nicht mehr vollständig ist. Das Raumnetz kann sich nicht beliebig aufweiten, weil der Aufweitung durch das Netzwerk eine Grenze gesetzt ist. So bewirken bei einer schon vorhandenen großen Aufweitung neue Zusätze an aufweitenden Ionen nur noch eine geringe zusätzliche Aufweitung. Dies drückt sich im Diagramm so aus, daß die Kurve einem Grenzwert zustrebt. Dieser Endwert maximaler Aufweitung liegt um so höher, je schwächer die vernetzende Bindung ist. Er nimmt ionenspezifisch vom Blei zum Calcium zu. Beim Auswaschen werden die aufweitenden Ionen aus den Gelzwischenräumen zwar entfernt, aber die einmal aufgeweitete Struktur bleibt bestehen, und die Hohlräume werden mit Wasser angefüllt.

Löslichkeit von Co- und Ni-Alginat

Die Vernetzung verhindert eine echte Lösung der Alginatgele. Wird die Netzstruktur ganz oder teilweise aufgehoben, so lösen sich die Alginate auf. So lösen sich die Alginate von Ca, Al, Cu, Zn, Ni und Ag in ammoniakalischem Medium unter Bildung von Metallamminkomplexen (16).

Beim Co- und Ni-Alginat wurde ihre Wasserlöslichkeit festgestellt. Vermutlich lösen sie sich infolge der bekannten starken Neigung zur Bildung von Aquokomplexen. Löslichkeit auf Grund einer zu geringen Stabilität des Netzwerkes erscheint ausgeschlossen, weil sich Zn-Alginat, welches in seinen ionenspezifischen Eigenschaften noch unterhalb von Co- und Ni-Alginat liegt, nicht löst.

Die Löslichkeit für im Elektrolytüberschuß aus Na-Alginat und einer 1-normalen Co- bzw. Ni-Nitratlösung hergestellten Gele wurde untersucht auf Abhängigkeit von der Zeit und der Menge Lösungsmittel.

Die Gelkügelchen wurden von überschüssiger Elektrolytlösung abgesaugt, einmal kurz mit destilliertem Wasser gewaschen und dann in einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit 50prozentigem wäßrigem Äthanol überschichtet und auf dem Schwingtisch bewegt. Die Waschflüssigkeit wurde so oft gewechselt, bis keine Metallionen mehr nachzuweisen waren. Das Äthanol-Wasser-Gemisch wurde scharf abgesaugt und die Gelkügelchen in eine abgemessene Menge an bidestilliertem Wasser gegeben. Unter gelegentlichem Umschütteln wurden sie der Lösung überlassen. Nach der gemessenen Zeit wurden die inzwischen stark aufgequollenen Gelkügelchen abfiltriert und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Der Bodenkörper wurde bei laufender Wasserstrahlpumpe zweimal kurz mit destilliertem Wasser von anhaftender Lösung abgespült und dann für die Wassergehaltsbestimmung gewogen. Das Gel wurde verascht und in der Asche das Co mit Na-Anthranilat und das Ni mit Dimethylglyoxim bestimmt.

Auf Grund des Metallgehaltes ließ sich die Menge an nicht gelöstem Metallalginat bestimmen. Durch die eingewogene Menge an eingestelltem Sol ließ sich andererseits die Menge des gebildeten Metallalginats berechnen. Aus der Differenz beider Werte ergab sich die gelöste Menge.

Die Löslichkeit von Co- und Ni-Alginatgel wurde in 200 ml und 400 ml aqua bidest. über einen Zeitraum von maximal 18 Tagen bestimmt. Die Bestimmung erfolgte parallel einmal durch die Leitfähigkeitsmessung der Lösung und zum anderen durch die analytische Bestimmung des nicht gelösten Metallalginats. Als Maß für die Leitfähigkeit wurde der reziproke Wert des in Ω gemessenen Widerstandes bezogen auf 1 mg Na-Alginat und 1 ml Lösungsmittel angesetzt (Abb. 5).

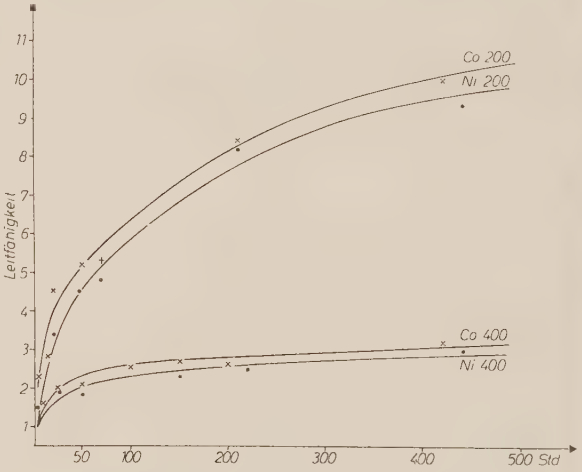


Abb. 5. Leitfähigkeit von Co- und Ni-Alginat in Abhängigkeit von Zeit und Menge Lösungsmittel

Aus den Meßergebnissen geht hervor:

1. Das Sättigungsgleichgewicht stellt sich nur langsam ein, weil die Aquokomplexe etwa ebenso stabil sind wie die Alginate.

2. Die Sättigungskonzentration hängt nur wenig von der Lösungsmittelmenge ab. Bei Verdoppelung der Menge Lösungsmittel erhöht sich die gelöste Menge nur um rund 10%.

3. Co-Alginat ist in Wasser leichter löslich als Ni-Alginat.

4. Der Lösung verläuft die Quellung symbath.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch Mittel vom Fonds der Chemie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zusammenfassung

1. Geht man von dem Verhalten monomerer Ionen aus, welche einen schwerlöslichen kristallinen Niederschlag bilden und betrachtet die Bildung von Gelen und Gallerten bei Polyelektrolyten, so lassen sich die physikalisch-chemischen Vorgänge auf Grund von experimentellen Untersuchungen in ähnlicher Form theoretisch deuten.

2. Die Spezifität der Gegenionen bei der Bildung von ionotropen Gelen aus Alginatsol ist *nicht* zurückzuführen auf einen unterschiedlichen Grad der Be-

setzung der Carboxylgruppen mit Me^{2+}-Ionen. Bei Blei, Kupfer, Cadmium, Calcium, Cobalt, Nickel und Zink wird bis zu einer Konzentration von 0,02 normal herab stets eine äquivalente Menge an Metall gebunden.

3. Die Bildung solcher Gele durch Ionenreaktion unter Entstehen eines schwerlöslichen Salzes mit starker Hydratation ist reversibel. Alkaliionen überführen das Gel wieder in den Solzustand, und zwar kontinuierlich. Die Vernetzung wird mehr und mehr gelöst.

4. Weil sich das Gel aus Na-Alginat und einem zweiwertigen Ion wie Pb^{2+} nach der Reaktionsgleichung $2\ \text{Na-Alginat} + Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb(\text{Alginat})_2 + 2\ NaNO_3$ bildet, nimmt die Rückreaktion durch steigende Mengen an $NaNO_3$ zu. Die Carboxyle werden dann nicht mehr vollständig durch Pb, sondern zunehmend durch Na besetzt. Die Na-Konzentration, welche erforderlich ist, um die Gelbildung nicht quantitativ verlaufen zu lassen, nimmt ab in der ionotropen Reihe Pb > Cu > Cd > Ca.

5. Damit kann man die Affinität der Gegenionen messen. Als Maßzahl kann der Grenzwert gelten, an dem die COO^--Gruppen nicht mehr vollständig mit Me^{2+} besetzt sind.

6. Je leichter aus dem Gel wieder das Sol entsteht, desto kleiner ist die Affinität. Damit nimmt der Anteil an homöopolarer Bindung ab und der an heteropolarer Bindung zu. Das hat zur Folge, daß mehr Wasserdipole in das Gelgerüst eingelagert werden.

7. Der Grad der Hydratation bestimmt auch die übrigen ionenspezifischen Erscheinungen wie Doppelbrechung, Kapillarstruktur und Vorzonenausbildung.

8. Solbildende Gegenionen weiten die Struktur auf; der Grad der Quellung als ein Maß hierfür ist keine einfache Funktion der Gegenionenkonzentration. Die Struktur des Gels läßt sich nur bis zu einem Grenzwert aufweiten. Dieser wird durch das Gegenion in der gleichen Reihe bestimmt.

9. Cobalt- und Nickelalginat sind in Wasser durch Bildung der bekannten Aquokomplexe löslich. Das Sättigungsgleichgewicht stellt sich nur langsam ein.

Schrifttum

1) *Thiele, H.* und *G. Andersen*, Kolloid Z. a) **140**, 76; b) **142**, 5; c) **143**, 21 (1955).
2) *Thiele, H.*, Discuss. Faraday Soc. **18**, 294 (1955).
3) *Speakman, J. B.* und *E. Stott*, Trans. Farad. Soc. **30**, 539 (1934).
4) *Mongar, J. C.* und *A. Wassermann*, Nature **159**, 746 (1947).
5) *Ferry, J. D.*, Adv. Prot. Chem. **4**, 8 (1948).
6) *Henglein, F. A.*, J. makr. Chem. **1**, 121.
7) *Deuel, H., G. Huber, L. Anyas-Weisz*, Helv. chim. Acta **33**, 563 (1950).
8) *Thiele, H.* und *K. Hallich*, Kolloid-Z. **151**, 1 (1957).
9) *Schwarzenbach, G.*, Die komplexometrische Titration (Stuttgart 1955).
10) *Prodinger, W.*, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (Stuttgart 1954).
11) *Biltz, H.* und *W. Biltz*, Ausführung quantitativer Analysen (Zürich 1947).
12) *Seyana, T.* und *W. Sakai*, C. A. **47**, 1464g (1953).
13) *Steiner, A. B.* und *W. H. McNeely*, Algin in Review, S. 69 in Natural Plants Hydrocolloids, Adv. in Chem. **11**.
14) *Remy, H.*, Lehrbuch d. Anorg. Chemie, Bd. I, (Leipzig 1950).
15) *Asakura, Imai* und *Oosawa*, J. Polym. Science **13**, 499 (1954).
16) *Nowodranow, Ju. K.*, referiert Chem. Zbl. I **1937**, 3970.

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an einigen weichgemachten Hochpolymeren

Von H. Thurn und F. Würstlin

Mit 5 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 24. August 1957)

Der eine von uns (1) hat beobachtet, daß das dielektrische Verlustmaximum eines hochpolymeren Stoffes bei Zugabe eines Weichmachers mit steigender Weichmacherkonzentration schließlich in zwei Maxima aufspaltet. Diese Feststellung wurde mehrfach bestätigt, z. B. von *Hartmann* (2, 3), *Luther* (4) und von *Nielsen, Buchdahl* und *Levreault* (5).

Die beiden Verlustmaxima verschieben sich in ihrer Temperaturlage mit der Konzentration. Aus der Verschiebung des Maximums der weichzumachenden Substanz bei Zugabe von Weichmacher zu tieferen Temperaturen schloß man, daß die Zugabe von Weichmacher die Zusammenhaltskräfte zwischen den Molekülen der hochpolymeren Substanz verringert. Umgekehrt zeigt die Verschiebung des Maximums des Weichmachers zu höheren Temperaturen bei steigender Zugabe von weichzumachender Substanz, daß die Beweglichkeit der Weichmachermoleküle dadurch erschwert wird.

Deshalb beginnt sich heute die von *Schmieder, Würstlin* und *Wolf* (9) vertretene Ansicht durchzusetzen (4, 6, 7), daß es im eigentlichen Sinne „freie" Weichmachermoleküle (1, 2, 3) nur beim reinen Weichmacher gibt.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden vorgenommen, um festzustellen, ob diese Erscheinungen auch bei mechanisch-dynamischen Verlustmessungen im Ultraschallgebiet zu beobachten sind.

Es gibt zwar auch mechanisch-dynamische Messungen im Frequenzgebiet um einige Hertz von *Wolf* und *Schmieder* (8, 9), die sich mit den Veränderungen der Temperaturkurve der mechanischen Verluste von Polyvinylchlorid bei verschiedenem Weichmachergehalt beschäftigen, jedoch befassen sich die Untersuchungen entsprechend den Möglichkeiten der angewandten Meßmethode, die auf den formbeständigen Bereich bis zu ca. 40% Weichmacher beschränkt ist, vorwiegend mit Lage und Form des ersten, der weichgemachten, hochpolymeren Substanz zuzuordnenden Maximums und der Abweichung seiner Temperaturlage von einer linearen Konzentrationsbeziehung bis zu mittleren Weichmacherkonzentrationen. Es werden dabei zwei Möglichkeiten der Anlagerung bipolarer Weichmachermoleküle an das hochpolymere Molekül sowie der Zusammenhang der Form der Temperaturlagenkurve mit dem Auftreten des Würstlinschen 2. Maximums diskutiert. Diese Untersuchungen berühren daher das vorliegende Problem dieses bei hohem Weichmachergehalt auftretenden 2. Maximums nur mittelbar.

Durch die vorliegenden Messungen sollte weiter festgestellt werden, ob sich die im Verlauf früherer Untersuchungen (10) an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern entwickelten Vorstellungen über die Ursachen der Unterschiede in den Temperaturlagen der dielektrischen und mechanischen Verluste an den weichgemachten Stoffsystemen bestätigen lassen.

Apparaturen

Die Messungen wurden elektrisch und mechanisch bei der gleichen Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz als Funktion der Temperatur durchgeführt. Für die elektrischen Messungen stand eine Doppel-T-Brücke, für die mechanischen Messungen eine Ultraschallapparatur zur Verfügung, die nach dem Impulstransmissionsverfahren arbeitete. Beide Apparaturen wurden bereits früher beschrieben (11).

Die untersuchten Stoffe

Es wurden folgende Weichmachersysteme im ganzen Konzentrationsbereich in Stufen von zehn Gewichtsprozent untersucht:

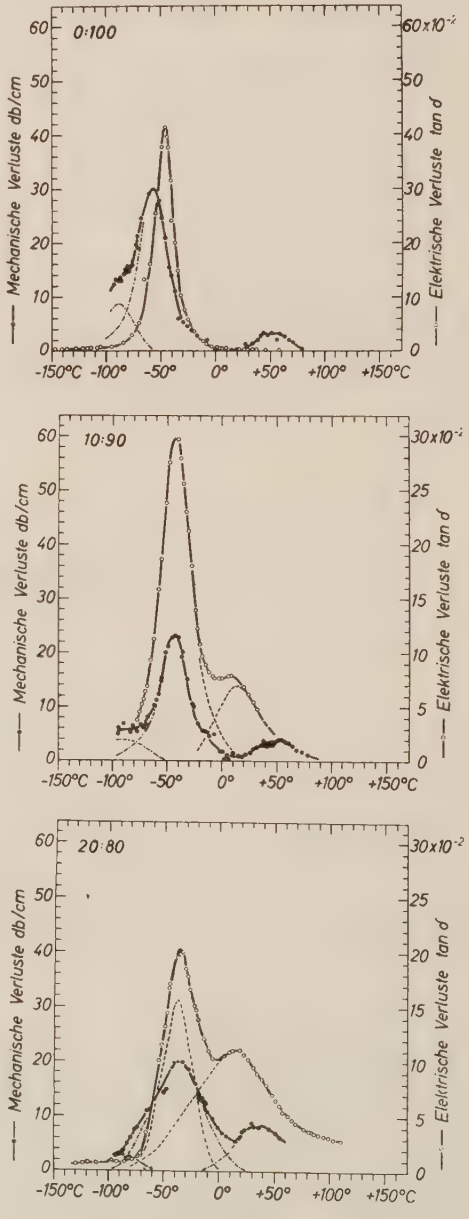
a) Polyvinylchlorid (PVC) + Di-n-Butylphthalat (DBP)
b) Polyvinylacetat (PVA) + Di-n-Butylphthalat (DBP)
c) Polyvinylacetat (PVA) + Benzylbenzoat (BB)

Eine homogene Verteilung des Weichmachers in der weichzumachenden Substanz wurde durch Behandeln des Gemisches in einem Kneter oberhalb der Gelatinierungstemperatur erreicht.

Ergebnisse der Messungen

Abb. 1 zeigt als Beispiel die gemessenen Temperaturkurven der Verluste für das System PVC:DBP. Die mechanischen (schwarze Punkte) und die elektrischen (Kreise) Verluste sind für jeweils die gleiche Weichmasse im gleichen Bild aufgetragen.

Aus Darstellungsgründen wurde der Maßstab für die elektrischen Verluste im ersten Teilbild für den reinen Weichmacher (0:100) und für die mechanischen Verluste im letzten Teilbild für das reine PVC (100:0) um den Faktor 2 kleiner gewählt als in den übrigen Teilbildern. Die mechanischen Verluste D_L sind in Dezibel/cm (db/cm) angegeben. Diese Größe entspricht nicht genau dem dielektrischen Verlustfaktor $\tan\delta$. Der $\tan\delta_{mech} = d$ ist mit der Ultraschallabsorption D_L in db/cm über die Schallwellenlänge in der Weichmasse verknüpft. Um die mechanischen Verluste in $\tan\delta_{mech}$ angeben zu können, wäre es deshalb nötig gewesen, die Temperaturkurven der Schallgeschwindigkeit der Longitudinalwelle für alle Proben zu messen. Es wurde dies für einige Proben durchgeführt und festgestellt, daß der Einfluß der Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur auf die Temperaturlage der Maxima und ihre Form so gering ist, daß er innerhalb der Meßfehler liegt. Die mechanischen Verlustkurven in *db*/cm sind deshalb ohne Umrechnung mit den dielektrischen vergleichbar, soweit es sich um die Temperaturlage und Form der Maxima handelt.



Zu Abb. 1.

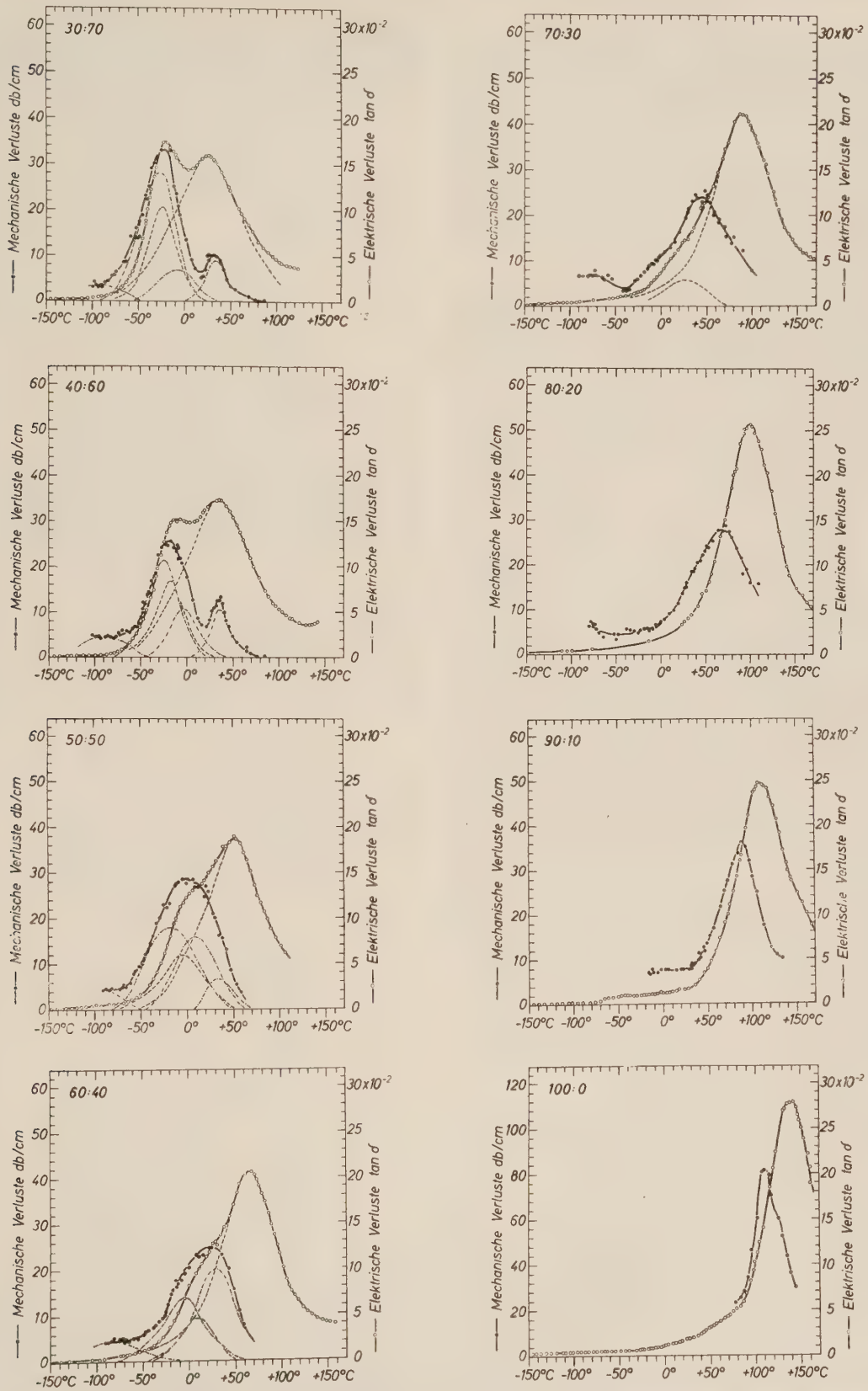


Abb. 1. Polyvinylchlorid/Di-n-Butylphthalat. Mechanische (Punkte) und dielektrische (Kreise) Verluste als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (PVC:DBP). 0:100 = reiner Weichmacher, 100:0 = reines PVC. Zerlegte Kurven: Gestrichelt = elektrische Maxima, strichpunktiert = mechanische Maxima

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß sich die mechanischen Verluste in ähnlicher Weise mit der Weichmacherkonzentration ändern wie die dielektrischen [vgl. auch (8)]. Bei den drei untersuchten Systemen ändert sich sowohl im elektrischen, wie im mechanischen Falle die Kurvenform kontinuierlich mit der Weichmacherkonzentration. Bei Konzentrationsänderungen wird das Verlustmaximum des einen Stoffes kleiner und das des anderen Stoffes größer.

Wie schon früher bei dielektrisch und mechanisch bei gleicher Frequenz durchgeführten Messungen festgestellt wurde (10), und wie auch aus den Verlustkurven der reinen Substanzen (Abb. 1, 0:100 und 100:0) zu ersehen ist, weisen die mechanischen Verlustkurven eine wesentlich kompliziertere Form auf als die elektrischen. Die mechanischen Verluste zeigen deutlich das Auftreten von mehreren Verlustmaxima. Es treten neben den Hauptmaxima der Verluste, die beim Beweglichwerden größerer Molekülhauptkettenstücke entstehen, noch kleinere Nebenmaxima auf, welche vermutlich mit dem Beweglichwerden von speziellen Molekülteilstücken in Verbindung gebracht werden können. Im elektrischen Falle findet man nur die Hauptmaxima der Verluste deutlich ausgeprägt. Dieser Unterschied zwischen dem elektrischen und dem mechanischen Fall kommt daher, daß im mechanischen Falle die Bewegung jeder einzelnen Molekülgruppe ein Verlustmaximum hervorrufen kann, während dies im elektrischen Falle nur für die Bewegungen von Molekülteilen gilt, die polare Gruppen enthalten. Da jede einzelne Molekülgruppe bei Änderung des Mischungsverhältnisses zwischen Weichmacher und weichzumachender Substanz wegen der dabei auftretenden Änderung der Zusammenhaltskräfte in ihrer Bewegungsmöglichkeit beeinflußt wird, verschieben sich die Temperaturlagen der einzelnen Maxima kontinuierlich in der Temperaturskala.

In Abb. 2 ist die Temperaturlage der einzelnen dielektrischen und mechanischen Verlustmaxima für das System Polyvinylchlorid: Di-n-Butylphthalat als Funktion des Mischungsverhältnisses aufgetragen. Die Temperaturlagen der dielektrischen Maxima sind ebenso wie in Abb. 1 mit Kreisen, die der mechanischen Maxima durch Punkte gekennzeichnet. Das Hauptmaximum des weichgemachten Polyvinylchlorid ist mit *A* bezeichnet. Es liegt mechanisch bei tieferen Temperaturen als elektrisch. Das Hauptmaximum des Weichmachers ist mit *B* bezeichnet. Beim reinen Weichmacher liegt das mechanische Verlustmaximum ebenfalls tiefer als das elektrische. Dieser Temperaturabstand ändert sich aber mit der Konzentration. Die Unterschiede in den Temperaturlagen der elektrischen und mechanischen Verlustmaxima *B* sollen jedoch, ebenso wie die Änderung des Temperaturabstandes des elektrischen und mechanischen Hauptmaxi-

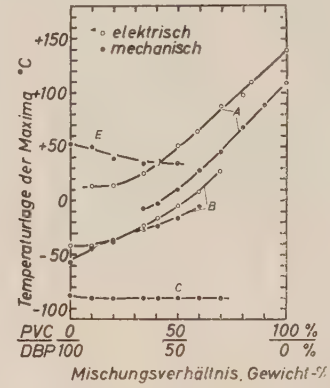


Abb. 2. PVC: Di-n-Butylphthalat
Temperaturlage der zerlegten Verlustmaxima als Funktion des Mischungsverhältnisses. Punkte = mechanische Maxima, Kreise = dielektrische Maxima, A, B = Hauptmaxima, C, D, E = Nebenmaxima

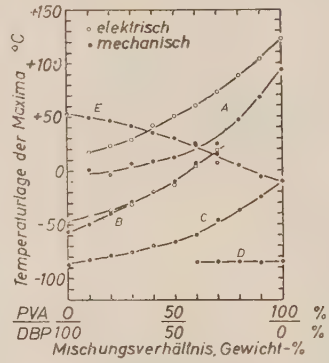


Abb. 3. PVA: Di-n-Butylphthalat
(Wie bei Abb. 2)

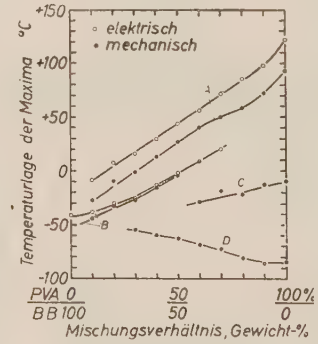


Abb. 4. PVA: Benzylbenzoat
(Wie bei Abb. 2)

mums *A*, in anderem Zusammenhang erst in einer späteren Arbeit diskutiert werden. Die Maxima *C* und *E* sind Nebenmaxima, deren Entstehung und Verschiebung im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nicht interessiert.

In Abb. 3 sind die Temperaturlagen der elektrischen und mechanischen Verlustmaxima des Systems Polyvinylacetat: Di-n-Butylphthalat aufgetragen. Hier repräsentieren, wie bei Abb. 2, die Kurven *A* die Hauptmaxima des weichgemachten Polyvinylacetats, die Kurven *B* das Hauptmaximum des Weichmachers und die Kurven *C*, *D* und *E* mechanische Nebenmaxima.

Für das in Abb. 4 aufgetragene System Polyvinylacetat: Benzylbenzoat gilt sinngemäß das Entsprechende wie in Abb. 2 und 3.

Wir haben einige Weichmassen, die nach sorgfältiger Mischung auf dem Kneter zwei deutlich getrennte Maxima aufwiesen, 100 Tage abgeschlossen bei Temperaturen oberhalb der Gelatinierungstemperatur aufbewahrt und dann erneut gemessen. Die neuen Temperaturkurven der Verluste stimmten mit den 100 Tage zuvor gemessenen überein.

Das bedeutet, daß das Auftreten eines zweiten Maximums nicht als Anzeichen für eine ungenügende Homogenisierung oder beginnende Phasentrennung angesehen werden kann, wie dies in einem speziellen Fall von *Schmieder* und *Wolf* (9) festgestellt worden war.

Bei schlechter Mischung beobachteten wir mechanisch neben dem B-Maximum (Abb. 2–4) des Weichmachers das Auftreten eines Maximums bei der Temperatur, bei der das Maximum des reinen Weichmachers liegt. Beseitigt man die Inhomogenität der Mischung, so verschwindet dieses Maximum im gleichen Maße, wie die Homogenität des Systems zunimmt.

Diskussion

Die mechanischen und die elektrischen Verlustkurven der weichgemachten Substanzen lassen sich bei allen drei Systemen ohne Schwierigkeiten in Einzelmaxima zerlegen, deren Superposition die gemessene Kurve ergibt. Die Zerlegungen sind in den Abb. 1 eingezeichnet, und zwar gestrichelt für die elektrischen Verlustkurven und strichpunktiert für die mechanischen Verlustkurven. Bei den hier nicht gezeigten Kurven für die weichgemachten Polyvinylacetate wurde analog verfahren. Für die Zerlegung wurde ein etwa glockenförmiger Verlauf für die Einzelmaxima angenommen, wie er nach der Theorie der Relaxationserscheinungen zu erwarten ist. Die Zerlegung ist naturgemäß in gewissen Grenzen nicht frei von Willkür. Man hat jedoch bis zu einem gewissen Grad die Möglichkeit zu prüfen, ob die Zerlegung sinnvoll ist. Erstens muß die Verschiebung der Temperaturlage der zerlegten Maxima bei Änderung des Mischungsverhältnisses kontinuierlich erfolgen, und zweitens kann man die Höhe der zerlegten Maxima als Funktion des Weichmacheranteils auftragen, und wenn die Kurvenzerlegung richtig sein soll, müssen sich die Höhen einigermaßen gleichmäßig mit der Weichmacherkonzentration ändern. Die eine Bedingung ist erfüllt, wie die gleichmäßige Verschiebung der Maxima *A* und der Maxima *B* in den Abb. 2, 3 und 4 zeigt. Zur Prüfung der anderen Bedingung wurden in Abb. 5 für die drei untersuchten Systeme die Höhen der zerlegten Verlustmaxima, wie sie aus den Kurven der Abb. 1 zu entnehmen

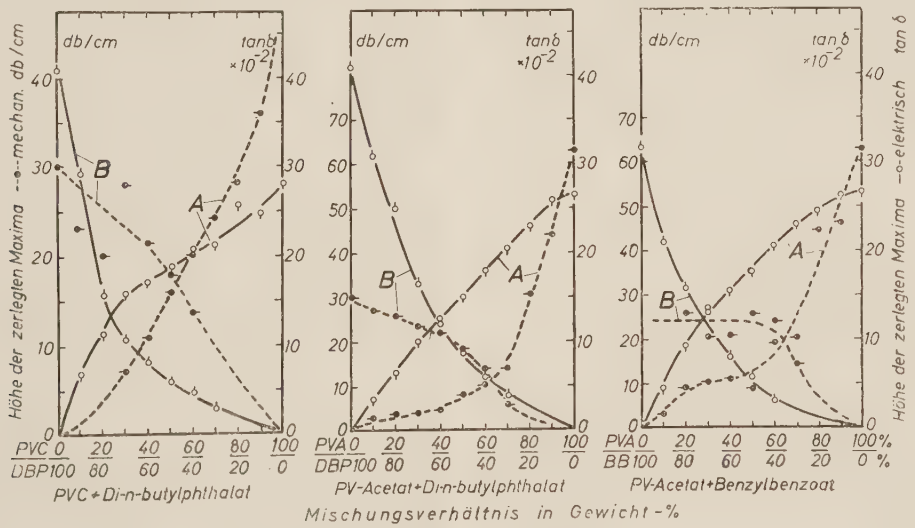

db/cm
tanδ ×10⁻²
Höhe der zerlegten Maxima ---mechan. db/cm
Höhe der zerlegten Maxima —o— elektrisch tan δ
A
B
PVC 0 20 40 60 80 100
DBP 100 80 60 40 20 0
PVC + Di-n-butylphthalat
PVA 0 20 40 60 80 100
DBP 100 80 60 40 20 0
PV-Acetat + Di-n-butylphthalat
PVA 0 20 40 60 80 100%
BB 100 80 60 40 20 0 %
PV-Acetat + Benzylbenzoat
Mischungsverhältnis in Gewicht-%

Abb. 5. Höhen der zerlegten Hauptmaxima A und B als Funktion des Mischungsverhältnisses. Kreise = elektrische Maxima, Punkte = mechanische Maxima

sind, als Funktion des Mischungsverhältnisses aufgetragen. Es werden wieder, wie in den vorhergehenden Abbildungen auch, die Hauptmaxima des weichgemachten Stoffes mit *A*, die des Weichmachers mit *B* bezeichnet und die elektrischen Messungen durch Kreise von den mechanischen durch Punkte unterschieden. Auch hier haben wir, entsprechend der zweiten Bedingung für die Zulässigkeit der Kurvenzerlegung einen im Rahmen der Meßgenauigkeit einigermaßen glatten Kurvenverlauf. Wir glauben deshalb, daß die Zerlegung der Verlustmaxima von Abb. 1 in Einzelmaxima keine allzu großen Fehler enthält[1]).

Die Kurven der Temperaturlagen der zerlegten Maxima (Abb. 2–4) zeigen folgendes:

a) Die Maxima *A* der hochpolymeren Substanz laufen nicht in die Maxima *B* des Weichmachers aus.

b) Die Temperaturlage der Maxima *A* verschiebt sich mit steigendem Weichmachergehalt zu tieferen Temperaturen. Bei niedrigen Weichmacherkonzentrationen verläuft diese Verschiebung bei einigen Stoffen, wie z. B. dem PVC, annähernd linear, bei anderen treten schon frühzeitig, insbesondere bei den mechanischen Maxima Abweichungen von der Linearität auf. Bei höheren Weichmacherkonzentrationen wird die Temperaturverschiebung der Maxima *A* bei einzelnen weichgemachten Systemen kleiner.

c) Die mechanischen Maxima *A* und *B* liegen tiefer als die dielektrischen, wie dies auf Grund von Messungen an anderen polaren Substanzen zu erwarten war. Die Temperaturdifferenz ist durch den Unterschied in den Bewegungen der Molekülteile in einem elektrischen und mechanischen Wechselfeld bedingt und wurde schon früher diskutiert.

Sowohl aus den Abweichungen von der Linearität der Verschiebung der Maxima *A* [entsprechend Punkt b)], wie aus den Änderungen der Temperaturdifferenz in der Lage der elektrischen und mechanischen Verlustmaxima *A* und *B* [entsprechend Punkt c)] kann man Schlüsse auf die Veränderung der Zusammenhaltskräfte zwischen den hochpolymeren Ketten ziehen, die interessante Einblicke in den Mechanismus der Weichmachung liefern. Die Diskussion dieser Fragen soll wegen ihres großen Umfanges in anderem Zusammenhang in einer späteren Arbeit durchgeführt werden. Wir wollen uns hier nur mit den Folgerungen aus Punkt a) beschäftigen:

[1]) Ähnliches Zerlegungsverfahren, s. *K. Huff* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957).

Da sowohl im mechanischen, als auch im elektrischen Fall das Maximum *A* neben dem Maximum *B* herläuft, ohne daß ein Übergang von einem zum anderen in den Temperaturlagen erkennbar ist, erhebt sich die Frage, bei welcher Konzentration etwa das eine Maximum als „Seitenhöcker" des anderen zu beobachten ist. Offenbar hängt das erstmalige Auftreten eines Seitenhöckers im wesentlichen davon ab,

A) wie hoch die Hauptmaxima der Komponenten sind, die man gemischt hat,

B) wie groß die Halbwertsbreiten der Maxima sind, und

C) wie groß der Unterschied in der Temperaturlage der Maxima ist.

Alle Eigenschaften *A–C* sind also nicht nur von der Struktur der einzelnen Stoffe, sondern auch von der Meßmethode abhängig. Bei dielektrischen Messungen, bei denen die Beweglichkeit polarer Gruppen für die Höhe der Maxima maßgebend ist, findet man deshalb das erste Auftreten eines „Seitenhöckers" bei einer anderen Konzentration als bei den mechanischen Messungen, bei denen die Masse der bewegten Molekülteile vorwiegend die bestimmende Rolle spielt. Das Ineinandergreifen dieser verschiedenen Effekte ist die Ursache dafür, daß man das erste Auftreten eines „Seitenhöckers" in einer Verlustkurve nicht als Indikator für das Auftreten von „freiem", d. h. von den hochpolymeren Molekülen unbeeinflußte Weichmacher ansehen kann, wie dies teilweise noch heute geschieht (2). Wenn nämlich neben den an die hochpolymeren Molekülketten gebundenen Weichmachermolekülen von einer bestimmten Konzentration an „freie", d. h. ungebundene und in ihrer Beweglichkeit weitgehend von den langen Molekülketten unbeeinflußte Weichmachermoleküle auftreten würden, so müßte man erwarten, daß sich die Höhen der Maxima innerhalb eines bestimmten, engen Konzentrationsbereiches besonders stark ändern. Die Kurven der Abb. 5 zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Die Übergänge vollziehen sich vielmehr bei allen Effekten allmählich und fließend. Diese Feststellungen stützen die neueren Vorstellungen von *Würstlin* (6) und *Luther* (4, 7), die ein dynamisches Gleichgewicht zwischen solvatisierten und nicht solvatisierten Weichmachermolekülen annehmen und hervorheben, daß auch die nicht solvatisierten Weichmachermoleküle nicht „frei", sondern stets über Kopplungskräfte durch die Hochmolekularen in ihrer

Bewegungsmöglichkeit mehr oder weniger beeinflußt werden, wie dies schon früher von *Schmieder* und *Wolf* (9) erkannt wurde.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *K. Wolf*, dem Leiter der Meß- und Prüfabteilung, für interessante Diskussionen.

Zusammenfassung

Bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz wurden vergleichende dielektrische und mechanische Verlustmessungen an den Stoffsystemen: Polyvinylchlorid + Di-n-Butylphthalat, Polyvinylacetat + Di-n-Butylphthalat und Polyvinylacetat + Benzylbenzoat im ganzen Konzentrationsbereich (0:100 bis 100:0) durchgeführt. Die bekannte Aufspaltung des dielektrischen Verlustmaximums in zwei Maxima bei großer Weichmacherkonzentration wurde auch bei den mechanischen Verlustmessungen, jedoch bei einer anderen Weichmacherkonzentration, gefunden. Es wird gezeigt, daß das erstmalige Auftreten des einen Maximums als „Seitenhöcker" des anderen davon abhängt, A) wie hoch die Hauptmaxima der Komponenten sind, die man gemischt hat, B) wie groß die Halbwertsbreiten der beiden Maxima sind und C) wie groß der Unterschied in der Temperaturlage der Maxima ist. Das Ineinandergreifen der verschiedenen Effekte ist die Ursache dafür, daß man das erste Auftreten eines „Seitenhöckers" in einer Temperaturkurve der Verluste nicht als Indikator für das Auftreten von „freiem" Weichmacher ansehen kann.

Schrifttum

1) *Würstlin, F.*, Kolloid-Z. **113**, 18 (1949) und Kolloid-Z. **120**, 94 (1951).
2) *Hartmann*, Kolloid-Z. **148**, 30 (1956).
3) *Hartmann, A.*, Kolloid-Z. **142**, 123 (1955).
4) *Luther, H.* und *G. Weisel*, Kolloid-Z. **154**, 15 (1957).
5) *Nielsen, L. E., B. Buchdahl* und *R. Levreault*, J. Appl. Phys. **21**, 607 (1950).
6) *Würstlin, F.*, Vortrag auf der Physikertagung München 1956; Kolloid-Z. **152**, 31 (1957).
7) *Luther, H.* und *W. Stein*, Z. Elektrochem. **60**, 1115 (1956).
8) *Wolf, K.*, Kolloid-Z. **120**, 133 (1951).
9) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
10) *Thurn, H.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **148**, 16 (1956).
11) *Thurn, H.*, Z. angew. Phys. **7**, 44 (1955).

Aus dem Labor für Lösungsmittel und Kunststoffe der Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/Main-Höchst und der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Der Einfluß langkettiger Verzweigungen auf Temperaturlage und Form des dielektrischen und mechanisch-dynamischen Verlusthauptmaximums von Polyvinylacetat bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz

Von O. Fuchs, H. Thurn und K. Wolf

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 4. September 1957)

Ziel der Untersuchungen

Man weiß, daß bei Hochpolymeren eine Reihe von Eigenschaften vom Molekulargewicht abhängt. Dies gilt z. B. für die Einfriertemperatur (1) und auch für die Temperaturlage der dielektrischen oder mechanischen Verlusthauptmaxima, wie sie durch Platzwechselbewegungen von Molekülketten entstehen[1]). Mißt man die Verluste bei konstanter Frequenz unter Änderung der Temperatur, so hängt die Temperaturlage des Hauptmaximums sowohl in einem elektrischen (2) als auch in einem mechanischen (3) Wechselfeld vom Molekulargewicht ab, solange das Molekulargewicht einen für jeden Stoff charakteristischen Grenzwert nicht überschreitet. Während also der Molekulargewichtseinfluß auf die Temperaturlage dieses Maximums bei einigen Stoffen untersucht ist (2), sind bisher keine Messungen über den Einfluß des Verzweigungsgrades auf Temperaturlage und Form des Verlusthauptmaximums bekannt geworden.

Die Substanzen

Das Fehlen solcher Messungen ist vor allem dadurch bedingt, daß es zur Zeit noch sehr schwierig ist, bei Makromolekülen zahlenmäßige Angaben über den Verzweigungsgrad zu machen. Eine Ausnahme machen die Polyvinylester. Bei diesen können nämlich nach den von *Wheeler, Ernst* und *Crozier* (4) entwickelten Vorstellungen durch Übertragungsreaktionen an Alkylgruppen der Säurekomponente makromolekulare Verzweigungen auftreten, die bei der Verseifung der Makromoleküle abgespalten werden. Dadurch ist der Polymerisationsgrad eines

[1]) Während die Verlusthauptmaxima durch die Platzwechselbewegungen der Molekülketten bei der Überwindung der zwischen diesen Ketten wirkenden Zusammenhaltskräfte durch die Wärmebewegung entstehen, sind für das Auftreten der niedrigeren Verlustnebenmaxima Platzwechselbewegungen kleinerer Molekülteilstücke verantwortlich. Ihre Bewegungen setzen im allgemeinen schon bei relativ niedrigen Temperaturen ein.

durch Verseifen eines Polyvinylesters erhaltenen Polyvinylalkohols fast stets kleiner als der des Ausgangsesters. Da über diese Zusammenhänge bei den Polyvinylacetaten die umfangreichsten experimentellen Erfahrungen vorliegen, wurden diese Produkte für die folgenden Versuche verwendet. Der Grad der Verzweigung läßt sich hier durch Variation der Polymerisationsbedingungen besonders leicht beeinflussen. Wird die Polymerisation z. B. frühzeitig abgebrochen, oder wird die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt, so ist die Zahl der Übertragungsvorgänge und damit die der Verzweigungen wesentlich geringer als bei der fast völligen Polymerisation des unverdünnten Monomeren. Entsprechend ist bei den erstgenannten Proben der Verseifungsabbau praktisch gleich Null oder sehr klein, bei den letzteren aber sehr stark.

Als Maß für den Verzweigungsabbau und damit den Verzweigungsgrad wählen wir die Differenz der Grenzviskositäten $\Delta[\eta] = [\eta]_{\text{Alkohol}} - [\eta]_{\text{Acetat}}$, wobei $[\eta]_{\text{Alkohol}}$ in Wasser und $[\eta]_{\text{Acetat}}$ in Äthylacetat bestimmt wurden, je bei 20° C; der Polyvinylalkohol wurde durch alkalische Verseifung aus dem entsprechenden Polyvinylacetat gewonnen. Erfahrungsgemäß liegt $[\eta]_{\text{Alkohol}}$ bei gleichbleibendem Polymerisationsgrad um etwa 0,12 höher als der des Esters (Abwesenheit von abseifbaren makromolekularen Seitengruppen). Bei starker Verzweigung dagegen ist $[\eta]_{\text{Alkohol}} < [\eta]_{\text{Acetat}}$. Die Differenz $\Delta[\eta]$ stellt somit ein Maß für den Verzweigungsgrad des Polyvinylacetats dar[2]).

Tabelle 1

Probe	$[\eta]_{\text{Acetat}}$	$[\eta]_{\text{Alkohol}}$	$\Delta[\eta]$	Herstellung	M_w(Acetat)
1	0,338	0,458	+0,120	zu ca. 70% in Lösung polymerisiert	78000
2	0,363	0,394	+0,031	zu ca. 99% polymerisiert	102000
3	0,618	0,687	+0,069	zu ca. 99% in Lösung polymerisiert	
4	0,624	0,558	—0,066	zu ca. 70% polymerisiert	246000
5	0,640	0,536	—0,104	zu ca. 99% polymerisiert	
6	0,772	0,623	—0,149	zu ca. 99% polymerisiert	347000

[2]) Dieser Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und $\Delta[\eta]$ gilt aber nur für die *abseifbaren* an dem C-Atom der ursprünglichen Methylgruppe des Polyvinylacetats sitzenden Verzweigungen. Neben dieser Art von Verzweigungen kann es aber auch solche geben, die direkt an der Hauptkette des Polyvinylacetats sitzen. Da letztere bei der Verseifung nicht abgespalten werden, kommen sie in der Größe von $\Delta[\eta]$ nicht zum Ausdruck. Über das Ausmaß dieser Verzweigungsart lassen sich noch keine Angaben machen, doch dürfte es aus sterischen Gründen geringer sein, als das der Verzweigungsstellen der erstgenannten Art.

Die Herstellungsart, die $[\eta]$- und die $\Delta[\eta]$-Werte der verwendeten Substanzen sind in der Tabelle angegeben. Hiernach ist z. B. Probe 1 praktisch unverzweigt, während die Probe 6 die stärkste Verzweigung aufweist. Die Molekulargewichte wurden von Schuch[3]) durch Lichtzerstreuung bestimmt. Aus den Kurven, die nach einer Trübungstitrationsmethode (5) gemessen wurden, folgt weiter, daß sich die Molekulargewichtsverteilungen dieser sechs Polyvinylazetate, obwohl sie auf verschiedene Weise hergestellt waren, nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Die Meßergebnisse

Die dielektrischen Verluste wurden mit einer Doppel-T-Brücke bei $2 \cdot 10^6$ Hz und die mechanischen Verluste in einem Ultraschallfeld mit einer Impulstransmissionsmethode bei der gleichen Frequenz als Funktion der Temperatur gemessen. Beide Methoden und die dabei verwendeten Apparaturen wurden früher beschrieben (6). Alle Proben waren vor der Messung im Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden.

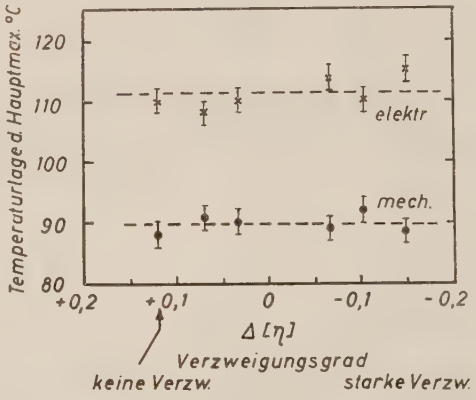


Abb. 1. Die Temperaturlage des dielektrischen und des mechanischen Verlusthauptmaximums bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz von verschieden stark verzweigten Polyvinylacetaten als Funktion des Verzweigungsgrades

In Abb. 1 ist die Temperaturlage des elektrisch und des mechanisch beobachteten Verlusthauptmaximums als Funktion der Differenz $\Delta[\eta]$, die, wie oben ausgeführt, ein Maß für die Verzweigung darstellt, für die sechs Polyvinylacetate aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß die Temperaturlage des Verlusthauptmaximums innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht von den oben charakterisierten langkettigen Verzweigungen beeinflußt wird. Die Form, die Höhe und die Halbwertsbreite der Verlustmaxima sind eben-

[3]) Wir danken Herrn Dr. *E. Schuch* vielmals für die Durchführung dieser Messungen.

falls sowohl mechanisch als auch elektrisch bei den vorliegenden Substanzen nicht vom Verzweigungsgrad abhängig. Das mittlere Molekulargewicht aller sechs Polyvinylacetate ist so hoch, daß der Grenzwert der Temperaturlage elektrisch wie mechanisch erreicht ist, d. h. man befindet sich in dem Molekulargewichtsbereich, in dem die Temperaturlage des Hauptmaximums bei gleicher Kettenstruktur vom Molekulargewicht unabhängig ist. Der Unterschied in der Temperaturlage des mechanischen und des dielektrischen Maximums wurde bereits früher diskutiert (7).

Auch eine Beeinflussung von Temperaturlage oder Höhe der Nebenmaxima durch die vorliegenden Verzweigungen konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen wurden sechs Polyvinylacetate mit verschiedenen, langkettigen Verzweigungen hergestellt, die an dem C-Atom der Methylgruppen des Polyvinylacetats sitzen. Die dielektrischen und die mechanischen Verluste wurden bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz als Funktion der Temperatur gemessen. Es zeigte sich, daß die Form, die Höhe und die Halbwertsbreite der Verlustmaxima weder bei den elektrischen, noch bei den mechanischen Messungen bei den vorliegenden Substanzen vom Verzweigungsgrad abhängig sind.

Schrifttum

1) *K. Ueberreiter*, Kunststoffe **30**, 170 (1940).
2) *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **110**, 71 (1948).
3) *H. Thurn* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. (in Vorbereit.)
4) *O. L. Wheeler, S. L. Ernst* und *R. N. Crozier*, J. Polymer Sci. **8**, 409 (1952); vgl. auch *O. L. Wheeler, E. Lavin* und *R. N. Crozier*, J. Polymer Sci. **9**, 157 (1952).
5) *J. Hengstenberg*, Z. Elektrochem. **60**, 236 (1956).
6) *H. Thurn*, Z. angew. Phys. **7**, 44 (1955).
7) *H. Thurn* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **148**, 16 (1956).

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

UR-Spektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte des Polyäthylens

Von K. H. Hellwege, R. Kaiser und G. R. Lampe

Mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1957)

Aus einem mit Polyäthylen[1]) gefüllten Ofen wurden im Hochvakuum Molekeln verdampft und auf einem Auffänger (NaCl-Plättchen) kondensiert. Die Temperatur des Auffängers variierten wir zwischen — 180 °C und + 150 °C. Nach Beendigung des Aufdampfvorgangs wurde das bedampfte NaCl-Plättchen auf Zimmertemperatur aufgeheizt bzw. abgekühlt und dann aus der Vakuumapparatur entnommen. Anschließend haben wir das UR-Spektrum des Kondensats bei + 20 °C gemessen.

Auf folgende experimentelle Einzelheiten sei besonders hingewiesen:

Um den Einfluß von Fremdatomen auf den Verdampfungs- und Kondensationsvorgang weitgehend auszuschalten, haben wir die Dichtigkeit der Hochvakuumapparatur so weit wie möglich gesteigert $\left(\text{Undichtigkeit etwa } 5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Torr} \cdot l}{\text{sec}}\right)$. Erst nach Erreichen eines Druckes von weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ Torr wurde der Verdampfungsofen geheizt. Bei Temperaturen um 400 °C zeigt Polyäthylen im Vakuum Neigung zu Blasenbildung und Spritzen. Durch eine geeignete Ofenkonstruktion – die Molekeln konnten erst nach mehrmaliger Reflexion an der Ofenwand den Ofen verlassen – haben wir verhindert, daß Substanz aus dem Ofen direkt auf den Auffänger spritzen konnte.

Der Weg zwischen Ofen und Auffänger wurde von einer Drehblende erst dann freigegeben, wenn Ofen (Temp. 400 °C und 440 °C) bzw. Auffänger (— 180 °C bis + 150 °C) die gewünschten Temperaturen bereits 5 bzw. 10 Minuten lang angenommen hatten. Die Aufdampfzeiten lagen zwischen 5 und 20 Minuten. In diesen Zeiten entstanden am Auffänger Schichten von 10 bis 30 μ Dicke. – Nachdem das NaCl-Plättchen bedampft war, wurde es in 20–40 Minuten auf Zimmertemperatur hochgeheizt bzw. abgekühlt.

Die UR-Spektren (gemessen bei 20 °C) der auf die beschriebene Weise bei + 20 °C und + 150 °C kondensierten Schichten enthält Abb. 1a und b. Die Spektren unterscheiden sich vom bekannten Polyäthylenspektrum (das dem der langkettigen Paraffine weitgehend gleicht) nach Abb. 1c durch eine Bande bei 11 μ, die von olefinischen Anteilen verursacht wird (1). Außerdem weicht das Spektrum des bei 150 °C erzeugten Kondensats im Wellenlängenbereich um 13,8 μ sehr stark vom Polyäthylenspektrum ab. Während bei Polyäthylen die 13,7 μ-Komponente stets schwächer als die bei 13,9 μ ist, finden wir in manchen kondensierten Schichten die kurzwellige Komponente viel stärker ausgeprägt als die langwellige.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, hängt das Intensitätsverhältnis der beiden Banden, gemessen bei Zimmertemperatur, von der Temperatur des Auffängers bei der Kondensation ab. Es steigt von Zimmertemperatur aus in Richtung zu höheren Temperaturen an und nimmt auch bei etwa — 30 °C besonders

[1]) Verzweigtes Hochdruckpolyäthylen.

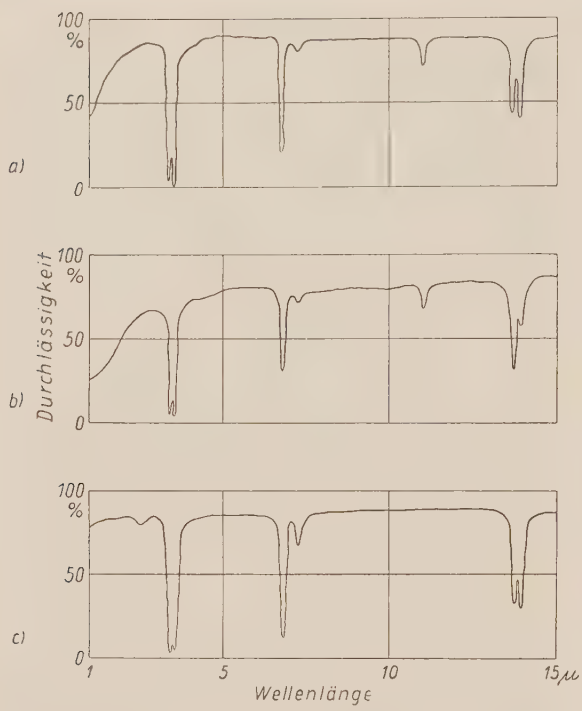


Abb. 1 a–c. a bzw. b: Bei 20 °C gemessene UR-Spektren von Schichten aus Abbauprodukten des Polyäthylens, kondensiert im Hochvakuum bei +20 °C bzw. +150 °C; Schichtdicken: a) ca. 15 μ, b) ca. 11 μ, c) zum Vergleich UR-Spektrum einer Polyäthylenfolie; Dicke: 23 μ

große Werte an. Dabei scheint nach Abb. 2 höhere Ofentemperatur (440 °C) zur Erzeugung von Schichten mit kleinerem Verhältnis $k = \frac{(\int K_\nu \, d\nu)_{13{,}7\,\mu}}{(\int K_\nu \, d\nu)_{13{,}9\,\mu}}$ zu führen als niedrigere Ofentemperatur (400 °C).

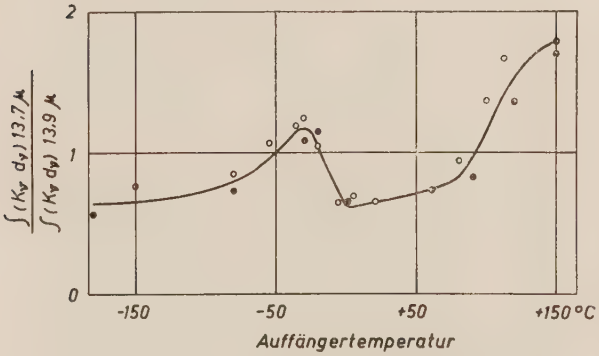


Abb. 2. Verhältnis der Absorptionsstärken bei 13,7 μ und 13,9 μ im Spektrum der bei verschiedenen Auffängertemperaturen kondensierten Schichten. Ofentemperaturen: • 440 °C, ○ 400 °C

Eine befriedigende Deutung für diese Ergebnisse kann vorläufig noch nicht gegeben werden. Folgende Punkte sind aber für eine Diskussion wichtig:

1. Die kondensierten Schichten bestehen aus Molekeln (Paraffinen, Olefinen und Diolefinen) verschiedener Kettenlänge. Aus Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten des Polyäthylens (Ofentemp. 400 °C, Kondensationstemp. — 183 °C) fanden *Madorsky* u. Mitarb. (2–3) eine mittlere Kettenlänge von 50 C-Atomen. Wie häufig die einzelnen Molekeln sind, geben *Bradt* und *Mohler* (4) an, die massenspektroskopisch die Abbauprodukte in der Gasphase untersuchten.

Ob für eine bestimmte Molekelart Kondensation oder Reflexion eintritt, hängt ab von der Auffängertemperatur. Je nach Auffängertemperatur ändert sich also die Zusammensetzung der Schichten. Vermutlich wird bei niedrigen Auffängertemperaturen der Anteil der kurzkettigen Bausteine größer sein als bei hohen Auffängertemperaturen. Man sollte annehmen, daß auch in Schichten, die bei niedrigen Auffängertemperaturen kondensiert wurden, der Anteil längerer Ketten (größer als C_{18}) gegenüber kürzeren Bausteinen, die vielleicht im Innern eingeschlossen sind, stark überwiegt, da alle kondensierten Schichten bei Zimmertemperatur wachsartig fest sind.

2. Da nach 1. die Zusammensetzung der Schichten eine Funktion der Auffängertemperatur ist, könnte man zu folgender Erklärung gelangen: Die Absorption bei 13,7 μ wird durch eine oder mehrere Molekelarten verursacht, deren Konzentration in der Schicht sich im selben Sinne ändert wie der k-Wert nach Abb. 2.

Gegen diese Vorstellung sprechen folgende Gesichtspunkte:

a) Beschränkt man sich zunächst nur auf Paraffine, so kann man über ihre UR-Spektren nach *Stein* und *Sutherland* (5) zuverlässige Angaben machen. Danach treten in den Spektren für Paraffine größer als C_{18} die Komponenten bei 13,7 μ und 13,9 μ in gleicher Stärke auf. Für Paraffine mit kleinerer C-Atomzahl liegen dagegen die Komponentenmaxima (manchmal 3) meist bei etwas anderen Wellenlängen als bei höheren Paraffinen. Da wir stets die beiden Komponentenmaxima – die Halbwertsbreiten der Komponenten waren bei den Kondensaten noch kleiner als bei Polyäthylen, eine Überlagerung mehrerer Teilbanden ist also unwahrscheinlich – bei 13,7 μ und 13,9 μ gefunden haben, lassen sich die Ergebnisse nach Abb. 2 nicht mit einer von der Auffängertemperatur abhängigen verschiedenen Konzentration an Paraffinen in den Schichten erklären.

b) Auch aus den uns zugänglichen Spektren ungesättigter Verbindungen konnten wir keinen Hinweis dafür finden, daß es Molekeln gibt, die nur bei 13,7 μ stark absorbieren und an anderen Stellen des Spektrums keine merkliche Absorption[2]) zeigen.

3. Man könnte auch davon ausgehen, das Verhältnis $k = \frac{(\int K_\nu d\nu)_{13,7\,\mu}}{(\int K_\nu d\nu)_{13,9\,\mu}}$ der Kristallinität proportional zu setzen.

Eine solche Auswertung führt nach *Stein* und *Sutherland* (5) für Polyäthylen und Paraffine zu sinnvollen Ergebnissen. In keinem dieser Fälle, auch nicht bei den völlig kristallisierten Paraffinen, wird jedoch ein k-Wert größer als 1 – wie bei unseren Ergebnissen – gefunden (5).

Trotzdem kann man auch bei unseren Schichten eine Korrelation zwischen k-Wert und Kristallinität vermuten. Vielleicht sind k-Werte größer als 1 bei hohem Ordnungsgrad (große Kristallinität) auf Grund der besonderen Zusammensetzung und Struktur kondensierter Schichten möglich.

Der Ordnungsgrad ist nun nach *Ueberreiter* und *Orthmann* (6) bei festen Paraffinen um so höher, je kürzer die Ketten sind. Auch das Verschwinden von Verzweigungen beim thermischen Abbau (allerdings nicht das Auftreten von Doppelbindungen) fördert den Ordnungszustand in Paraffinen (6).

Bei dieser Betrachtungsweise läßt sich der Anstieg der k-Kurve (Abb. 2) für Temperaturen größer als Zimmertemperatur verstehen: je höher die Auffängertemperatur, um so besser der Ordnungszustand in den Schichten, da die Bausteine z. T. erheblich über ihrer Schmelztemperatur kondensiert wurden und beim Abkühlen sich dann zu einem wenig gestörten Kristallgitter zusammenfinden können.

Eine zweite Möglichkeit für das Zustandekommen eines größeren k-Wertes wäre eine bevorzugte Orientierung kristalliner Bereiche in der Schicht. Liegen die a-Achsen parallel zur Oberfläche, die b-Achsen dagegen in Richtung der Schichtdicke, so würde man für eine solche Anordnung in den beiden Polarisationsrichtungen senkrecht zur Schichtdicke eine starke 13,7 μ- und eine schwache 13,9 μ-Komponente messen. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß nach *Willems* (10) Paraffine auf NaCl-Spaltflächen orientiert aufwachsen können.

[2]) Eine solche Bande außerhalb des Wellenlängenbereichs um 13,8 μ müßte die gleiche Abhängigkeit wie die 13,7 μ-Bande von der Auffängertemperatur zeigen.

4. Bei der Diskussion der k-Werte von Schichten, die bei Temperaturen unter 20 °C (vor allem um — 30 °C) kondensiert wurden, muß man außer ihrer verschiedenen Zusammensetzung berücksichtigen, daß das Hochheizen dieser Schichten auf Zimmertemperatur bereits einem Temperungsprozeß[3,4]) entspricht, über dessen Wirkung man solange keine Angaben machen kann, als man nicht bei der jeweiligen Kondensationstemperatur und während des Temperns das Spektrum gemessen hat. Im Zusammenhang mit dem hohen k-Wert bei — 30 °C sei darauf hingewiesen, daß in diesem Temperaturbereich ein Umwandlungspunkt des Polyäthylens liegt (7, 8, 9).

Über weitere Ergebnisse zu dem hier behandelten Problem wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Zusammenfassung

Aus einem mit Polyäthylen gefüllten Ofen wurden im Hochvakuum Molekeln verdampft und auf einem NaCl-Plättchen (Temperaturen zwischen —180 und +150 °C) kondensiert. Die bei 20 °C gemessenen UR-Spektren der Schichten zeigen (außer einer durch olefinische Gruppen verursachten Bande bei 11 μ) eine starke Abhängigkeit des Dubletts bei 13,8 μ von der Kondensationstemperatur. Man findet an Schichten, die im Temperaturbereich um —30 °C und bei Temperaturen größer als 60 °C erzeugt wurden, die 13,7 μ-Komponente stärker ausgeprägt als die 13,9 μ-Komponente, im Gegensatz zu den bekannten Spektren der Paraffine und Polyäthylene. Einige Möglichkeiten zur Deutung dieser Ergebnisse werden diskutiert.

Schrifttum

1) *Thompson, H. W.* und *P. Torkington*, Proc. Roy. Soc. **A 184**, 3 (1945).
2) *Madorsky, S. L.* und *S. Straus*, J. Research NBS **53**, 361 (1954).
3) *Madorsky, S. L., S. Straus, D. Thompson* und *L. Williamson*, J. Polymer Sci. **4**, 639 (1949).
4) *Bradt, P.* und *F. L. Mohler*, J. Research NBS **55**, 323 (1955).
5) *Stein, R. S.* und *G. B. B. M. Sutherland*, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).
6) *Ueberreiter, K.* und *H.-J. Orthmann*, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952).
7) *Hunter, E.* und *W. G. Oakes*, Trans. Farad. Soc. **41**, 49 (1945).
8) *Danusso, F., G. Moraglio* und *G. Talamini*, J. Polymer Sci. **21**, 139 (1956).
9) *Baccaredda, M.* und *E. Butta*, J. Polymer Sci. **22**, 217 (1956).
10) *Willems, J.*, Naturwiss. **42**, 176 (1955).

[3]) Über spezielle Temperungsversuche an Schichten, die bei — 30 °C, + 20 °C und 150 °C kondensiert worden waren, sind Einzelheiten in der Diplomarbeit von *G. R. Lampe* enthalten (Techn. Hochschule Darmstadt, Institut für techn. Physik 1956).

[4]) Aus Schichten, die bei —183 °C kondensiert wurden, verdampfen während des Hochheizens auf Zimmertemperatur (2–3) etwa 3 Gew.-%, und zwar niedermolekulare Bestandteile mit hohem Dampfdruck.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Firma Wolff & Co., Walsrode

Die viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen Alginattypen und deren Veränderung beim thermischen Abbau

Von L. Langmaack

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 18. Oktober 1957)

A. Einleitung

Über das rheologische Verhalten von Na-alginatlösungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Ebenfalls sind Beziehungen angegeben worden zwischen der Viskosität der Lösung und der Kettenlänge des Moleküls (1–6).

Als Salz einer 1,4-β-Polymannuronsäure ist Na-Alginat ein typischer Polyelektrolyt.

Bei diesen treten infolge ihrer Ladung Abweichungen von den sonst für Kettenpolymere annähernd gültigen Viskositätsregeln auf. Diese Abweichungen werden zuweilen erklärt durch den „elektroviskosen Effekt" im Sinne *Smoluchowski's* (7). Nach neuerer Auffassung ist dies jedoch nicht zulässig (8, 9). Man deutet sie jetzt gewöhnlich durch die Theorie von *Fuoss* (9).

Werden Polyelektrolyte in reinem Wasser gelöst, so ist $\frac{\eta_{sp}}{c}$ nicht konstant, sondern hat bei mittleren Konzentrationen einen Minimalwert. Im Gebiet sehr geringer Konzentrationen erfolgt häufig ein steiler Anstieg.

Nach *Fuoss* ist dies eine Folge der bei der Verdünnung zunehmenden Dissoziation, die ihrerseits eine zunehmende „Entknäuelung" und Streckung der Polyelektrolytmoleküle bewirkt.

Durch Neutralsalze wird die Viskosität im allgemeinen erniedrigt und $\frac{\eta_{sp}}{c}$ meist über einen größeren Konzentrationsbereich linear von c abhängig oder sogar konstant.

Hier erfolgt durch den Einfluß gegensinnig geladener Ionen eine Herabsetzung des Oberflächenpotentials der Polyelektrolytteilchen, die dadurch zunehmend verknäuelt werden. In 0,1 n Neutralsalzlösung ist in der Regel bereits ein statistischer Verknäuelungsgrad erreicht, wie ihn ungeladene Kettenpolymere besitzen.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ läßt sich in diesem Zustand auf $c = 0$ extrapolieren und damit

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$$

ermitteln.

Durch die Beziehung

$$[\eta] = K \cdot M$$

erhält man daraus das Molekulargewicht, falls die Konstante K bekannt ist.

Für Na-Alginat werden folgende K-Werte angegeben

$7{,}6 \cdot 10^{-5}$ (2)
$12{,}9 \cdot 10^{-5}$ (3)
$8{,}03 \cdot 10^{-5}$ (1)
$10{,}9 \cdot 10^{-5}$ (4)
$7{,}02 \cdot 10^{-5}$ (4)

Nach *Donnan* und *Rose* erhält man weiter den D. P. durch Multiplikation des durch Extrapolation auf $c = 0$ erhaltenen Wertes von $[\eta]$ mit dem Faktor 58 (1). In dieser Arbeit wurde ebenfalls so verfahren.

Untersucht wurde aus verschiedenen Algenarten gewonnenes Na-Alginat.

1. *Protanal L* aus *Laminaria digitata* (A/S Protan, Drammen, Norwegen).
2. *Manucol* SS/LM aus *Laminaria cloustonii* (Alginate Industries Ldt., London)
3. *Kelco*-Alginat aus *Macrocystis pyrifera* (Kelco Company, New York).

Ferner wurde der Verlauf der D.P.-Werte nach definiertem Erhitzen der Ausgangslösungen messend verfolgt.

B. Experimenteller Teil

Die Ausgangslösungen waren 5–6%ig (abs. Tr.). Durch Trocknen einer aliquoten Menge als Film bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz wurden die genauen Konzentrationen bestimmt. Von den Ausgangslösungen wurden jeweils der zu erreichenden Endkonzentration entsprechende Mengen in 100 ml-Meßkolben eingewogen, 10 ml 1 n NaCl-Lösung hinzugefügt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösungen war 6,0.

Zur Messung der Viskosität wurde ein *Ubbelohde*-Viskosimeter verwendet mit einer Auslaufzeit von 12,3 sec für 0,1 n NaCl-Lösung. Gemessen wurde im Thermostaten bei + 20 (± 0,05)°C. Von den Lösungen wurde jeweils 10mal die Auslaufzeit gemessen und die Mittelwerte gebildet. Aus diesen wurde durch Division durch die Auslaufzeit des Lösungsmittels die relative Viskosität erhalten $\left(\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}\right)$, daraus durch Subtraktion von 1 die spezifische Viskosität ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) und schließlich hieraus durch Division durch die zugehörige Konzentration die Ausdrücke $\frac{\eta_{sp}}{c}$. Diese Werte wurden aufgetragen gegen die Konzentration und durch Kurvenzug miteinander verbunden. Die Schnittpunkte dieser Kurven mit der Ordinate sind die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten $[\eta]$-Werte.

Die Ausgangslösungen wurden außer bei 20°C jeweils 2, 4, 6 und 8 Stunden bei 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100°C (± 1°C) aufbewahrt und anschließend die Viskosität der verdünnten Lösungen wie oben beschrieben bestimmt.

Zur besseren Übersicht sind in den Kurven (Abb. 1–3) nur die Werte aufgetragen, die nach jeweils 8stündigem Aufbewahren bei der betreffenden Temperatur erhalten wurden. Die Werte für 30 und 40°C wurden ganz

fortgelassen, da sie identisch waren mit denen für 20 °C.

Die [η]-Werte sind nachstehend aufgeführt, ebenso die aus diesen durch Multiplikation mit 58 erhaltenen D.P.-Werte und die hieraus durch Multiplikation mit 200, dem abgerundeten Gewicht des Grundbausteins, resultierenden Werte für das durchschnittliche Molekulargewicht.

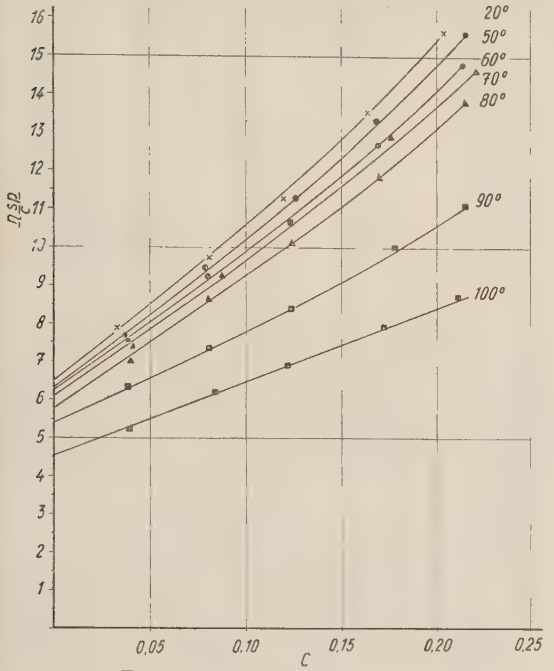


Abb. 1. $\frac{\eta sp}{c}$ gegen c von „Protonal L". Stammlösung jeweils 8 Std. bei verschiedenen Temperaturen gehalten

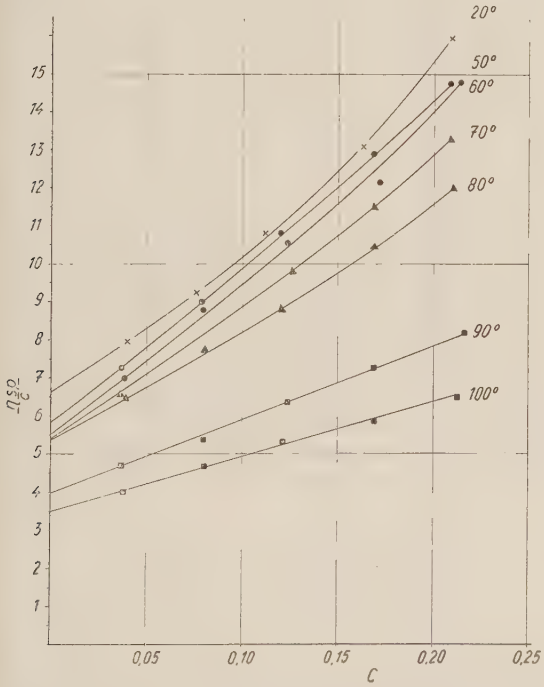


Abb. 2. $\frac{\eta sp}{c}$ gegen c von „Manucol SS/LM". Stammlösung jeweils 8 Std. bei verschiedenen Temperaturen gehalten

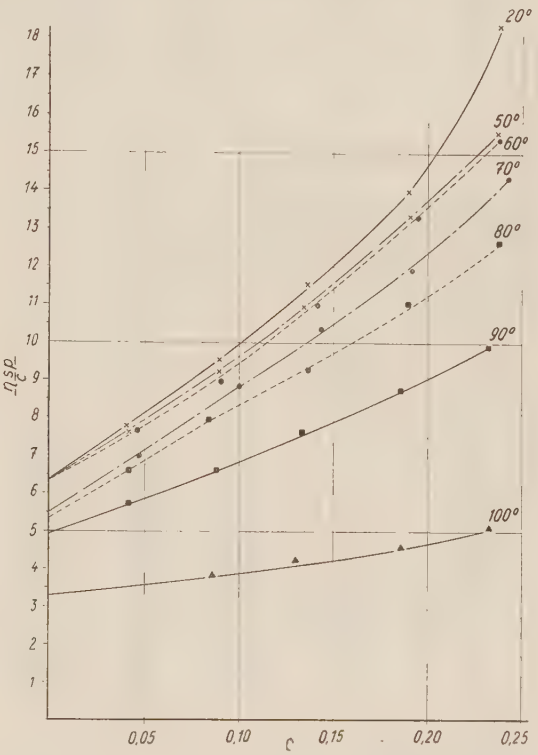


Abb. 3. $\frac{\eta sp}{c}$ gegen c von „Kelco"-Alginat. Stammlösung jeweils 8 Std. bei verschiedenen Temperaturen gehalten

Tabelle 1

[η], D. P. und $\overline{M}$ der Alginate, sowie nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. Erhitzungszeit jeweils 8 Stunden

a) Protanal L

Temperatur (°C)	[η]	D. P.	$\overline{M}$
20	6,5	377	75400
50	6,35	368	73600
60	6,25	362	72400
70	6,1	354	70800
80	5,8	336	67200
90	5,4	313	62600
100	4,55	264	52800

b) Manucol SS/LM

Temperatur (°C)	[η]	D. P.	$\overline{M}$
20	6,35	368	73600
50	5,75	333	66600
60	5,50	319	63800
70	5,35	310	62000
80	5,25	304	60800
90	4,0	232	46400
100	3,50	203	40400

c) Kelco-Alginat

Temperatur (°C)	$[\eta]$	D. P.	$\overline{M}$
20	6,35	368	73600
50	6,35	368	73600
60	6,35	368	73600
70	5,55	322	64400
80	5,4	313	62600
90	4,95	287	57400
100	3,3	191	38200

Tabelle 2

$[\eta]$, D.P. und $\overline{M}$ der Alginate nach verschiedenen Erhitzungszeiten und -temperaturen

a) Protanal L

Temperatur (°C)	Erhitzungszeit (Stunden)	$[\eta]$	D.P.	$\overline{M}$
60	2	6,45	374	74800
60	4	6,4	371	74200
60	6	6,35	368	73600
60	8	6,25	362	72400
70	2	6,35	368	73600
70	4	6,30	365	73000
70	6	6,25	362	72400
70	8	6,1	354	70800
80	2	6,0	348	69600
80	4	5,9	342	68400
80	6	5,85	339	67800
80	8	5,8	336	67200

b) Manucol SS/LM

Temperatur (°C)	Erhitzungszeit (Stunden)	$[\eta]$	D. P.	$\overline{M}$
60	2	5,9	342	68400
60	4	5,85	339	67800
60	6	5,75	333	66600
60	8	5,5	319	63800
70	2	5,5	319	63800
70	4	5,45	316	63200
70	6	5,35	310	62000
70	8	5,35	310	62000
80	2	5,35	310	62000
80	4	5,3	307	61400
80	6	5,25	304	60800
80	8	5,25	304	60800

c) Kelco-Alginat

Temperatur (°C)	Erhitzungszeit (Stunden)	$[\eta]$	D.P.	$\overline{M}$
60	2	6,35	368	73600
60	4	6,35	368	73600
60	6	6,35	368	73600
60	8	6,35	368	73600
70	2	6,3	365	73000
70	4	6,25	362	72400
70	6	6,1	354	70800
70	8	5,55	322	64400
80	2	5,5	319	63800
80	4	5,45	316	63200
80	6	5,4	313	62600
80	8	5,4	313	62600

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß die nach der Methode von *Donnan* und *Rose* (1) bestimmten D.P.-Werte von *Protanal* L, *Manucol* SS/LM und *Kelco*-Alginat sich kaum unterscheiden.

Die Werte betragen 377, 368, 368 entsprechend Durchschnittsmolekulargewichten von ca. 75400, 73600, 73600.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da die drei Alginattypen aus drei verschiedenen Algenarten gewonnen wurden (*Laminaria digitata*, *Laminaria cloustonii* und *Macrocystis pyrifera*). Ferner wurde gefunden, daß der Grad des thermischen Abbaus der Alginate beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen bei Temperaturen bis etwa 60°C kaum ins Gewicht fällt (am stärksten noch beim *Manucol* SS/LM aus *Laminaria cloustonii*).

Schrifttum

1) *Donnan, F. G.* und *R. C. Rose*, Can. J. Research **28**, 105 (1950).

2) *Heen, E.*, Kolloid-Z. **83**, 204 (1938).

3) *Saverborne, S.*, Inaugural-Dissertation (Upsala 1945).

4) *Cook, W. H.* und *D. B. Smith*, Can. J. Biochem. Physiol. **32**, 227 (1954).

5) *Harkness, M. R. L.*, und *A. Wassermann*, J. Chem. Soc. 497 (1952).

6) *Mathieson, A. R.* und *M. R. Porter*, J. Polymer Sci. **21**, 483 (1956).

7) *Overbeck, J. Th.* und *H. G. Bungenberg de Jong*, Colloid-Science, Vol. 2, VII (edit. *H. R. Kruyt*) (New York–Amsterdam–London–Brüssel 1949).

8) *Peterlin* in Das Makromolekül in Lösungen (Die Physik der Hochpolymeren, 2. Band; edit. *H. A. Stuart*) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

9) *Strauss, U. P.* und *R. M. Fuoss* in Das Makromolekül in Lösungen (Die Physik der Hochpolymeren, 2. Band, edit. *H. A. Stuart*) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie und -technologie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Versuche zur Bestimmung der Assoziation der α-Monoglyceride stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren

Von W. Wachs und J. Wendenburg

Mit 5 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 2. Mai 1957)

Einführung

Wie Untersuchungen der stereoisomeren Formen ungesättigter Fettsäuren gezeigt haben, besitzt bei diesen Verbindungen die cis-Konfiguration im physiologischen Geschehen eine klare Vorrangstellung gegenüber der trans-Form. Dies hängt wahrscheinlich mit einem unterschiedlichen physikalisch-chemischen Verhalten von cis- und trans-Form zusammen.

Da in der lebenden Materie die Lipide nicht nur durch Assoziation mit Eiweißkörpern, sondern auch durch intramolekulare Assoziation in Lösung gehalten werden, könnte eine unterschiedliche Eigenassoziation der stereoisomeren Fettsäuren für diese biologischen Wertunterschiede verantwortlich gemacht werden[1]). Die Lösung der Lipide in vivo vollzieht sich durch ihre Assoziation mit den hydrophilen Eiweißkörpern unter Bildung gemischter Micellen. Während die Löslichkeit durch Vereinigung der mehr oder weniger hydrophilen funktionellen Gruppen der assoziierten Moleküle bedingt ist, wird die Stabilität der Micellen hauptsächlich durch Dispersionskräfte, die zwischen den Paraffinketten der Lipidmoleküle wirksam sind, hervorgerufen (1). Werden solche Assoziate auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet, so haben ihre Moleküle die gleiche Anordnung wie im Inneren einer Lösung oder einer Suspension. Es besteht demnach eine direkte Beziehung zwischen der Assoziation von Lipiden, wie sie im Inneren einer wässerigen Phase vorliegt, und der Assoziation derselben Substanzen an der Grenzfläche Luft/Wasser.

In einer früheren Arbeit konnte von einem von uns gezeigt werden (2), daß das Grenzflächenverhalten der Monoglyceride der cis- und trans-9-Octadecensäure generell unterschiedlich ist, wobei die cis-Form eine größere Grenzflächenaktivität zeigt als die trans-Verbindung. Diese erhöhte Grenzflächenwirksamkeit wurde zunächst mit einem größeren Hydratationsvermögen der Monoglyceride in Verbindung gebracht.

In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, ob eine Teilchenvergrößerung bei den Monoglyceriden der untersuchten stereoisomeren Fettsäure in einem unpolaren mit Wasser versetzten Lösungsmittel durch Hydratation oder durch Eigenassoziation erfolgt, inwieweit Unterschiede bei cis- und trans-Verbindungen auftreten und ob ein Einfluß der Lage der Doppelbindung im Fettsäuremolekül zu beobachten ist.

Untersuchungsmethodik

Die Teilchengewichte wurden nach der Dialysenmethode bestimmt und die Messungen in der von *Jander* und *Spandau* (3) entwickelten Versuchsanordnung durchgeführt. Unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ist folgende Beziehung erfüllt:

$$\lambda \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = K \qquad [4]$$

(λ, M = Dialysekoeffizient bzw. Teilchengewicht der dialysierenden Substanz, η = Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels, K = eine Konstante.)

Der Dialysekoeffizient, der ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes darstellt, ist hierbei definiert durch

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

c_1 = Anfangskonzentration
c_2 = Endkonzentration
t = Dialysedauer.

Die Gültigkeit dieser Formel ist aber nur dann hinreichend gegeben, wenn unter Berücksichtigung der Volumen-Verhältnisse des Lösungsmittels zur Lösung und der spezifischen Oberfläche auch die Umdrehungszahl der beiden Rührer konstant gehalten wird, damit die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschichten sich nicht verändert.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Tatsachen wurde die umstehend abgebildete Apparatur entwickelt, die die Differenzen der Dialysekoeffizienten der gemessenen Verbindungen mit genügender Schärfe zu erfassen gestattet. Die Konzentrationsänderungen wurden mit einem Flüssigkeitsinterferometer gemessen.

Apparatur

Zur Aufnahme der Flüssigkeit dient ein zylindrisches Glasgefäß mit etwa 7 l Inhalt. Es wird durch einen

[1]) *D. H. Calloway* und *G. W. Kurz* [Food Res. **21**, 621 (1956)] konnten zeigen, daß die Verdaulichkeit eines Fettes auch von den durch die Stellung der Fettsäuren im Triglyceridmolekül bedingten Assoziationsverhältnissen abhängig ist.

Deckel (Messing 5 mm) fest verschlossen, der zur Abdichtung bei Verwendung organischer Lösungsmittel und zum festen Einbau aller anderen Apparateteile dient. In dem Deckel befinden sich das Lager für den Außenrührer, der Heizkörper und die Hülsen für das Kontaktthermometer sowie das Ablesethermometer. Der Dialysierzylinder wird in den Deckel eingehängt und durch Schrauben in einer bestimmten Stellung festgehalten. Es ist gleichfalls durch einen Deckel verschließbar, in dem sich das Lager für den Innenrührer befindet. Außen- und Innenrührer werden durch Stellringe ständig im gleichen Abstand von der Membran gehalten. Erfolgt bei einer derartigen festen Anordnung der Antrieb der Rührer durch Synchronmotoren (es wurden solche mit einer Umdrehungszahl von 100 U/min verwendet), dann ist eine weitgehende Konstanz der Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschichten an der Membran gewährleistet. Bleibt außerdem die Dicke der Membran konstant, (gleichbleibender Quellungszustand), dann ist bei allen Versuchen ein konstanter Diffusionsweg gegeben.

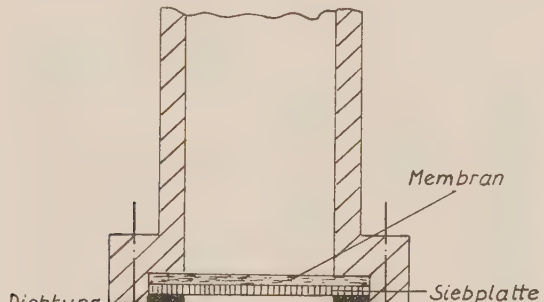


Abb. 1. Querschnitt des Dialysierzylinders

Um eine bessere Konstanz der spezifischen Oberfläche zu erhalten, haben wir die Versuchsanordnung nach *Jander* und *Spandau* (3) etwas geändert, indem wir die Cellulosemembran durch Unterlegen einer Siebplatte abgestützt haben[2]). Die Membran wird mittels 4 Schrauben und einer Kreisringscheibe, die genau in die ringförmige Nut des Zylinders paßt, eingespannt (Abb. 1).

Die Dichtung erfolgt bei Versuchen mit Wasser als Lösungsmittel mit Gummiringen, bei Verwendung organischer Lösungsmittel mit Ringen aus Filtrierpapier. Temperaturkonstanz ($\pm$ 0,1 °C) wurde durch den Einbau eines über ein Kontaktthermometer geschalteten Heizkörpers (500 W) und durch eine Kühlschlange erhalten. Alle Apparateteile einschließlich der Rührer bestanden aus massivem, vernickeltem Messing. Das Verhältnis der Volumina von Dialysierlösung zu Außenflüssigkeit betrug etwa 1:350[3]). Nach Empfehlung von *Jander* und *Spandau* (3) wurden Cellafilter mit einem mittleren Porenradius von 1500–100 Å verwendet. Dabei war darauf zu achten, daß bei Dialysen mit organischen Lösungsmitteln eine genügend vorsichtige Umquellung der Membran erfolgt.

Wahl des geeigneten Lösungsmittels und der Ausgangskonzentration

Die Monoglyceride der Octadecensäuren sind in Wasser praktisch unlöslich. Als Lösungsmittel kommt daher nur eine solche organische Verbindung in Frage, die sowohl entsprechende Mengen Monoglycerid zu lösen vermag als auch mit Wasser mischbar ist bzw. mindestens soviel an Wasser zu lösen vermag, als zur vollständigen „Absättigung" des Glycerids an den polaren Stellen benötigt wird. Auszuschließen sind dabei solche Stoffe, (z. B. Äthylalkohol), die ihrerseits mit den Glyceriden Molekülverbindungen bilden können, da in diesem Falle mit dem Auftreten von Mischassoziationen zu rechnen wäre. Wir wählten daher 1,4-Dioxan als Lösungsmittel[4]).

Wegen der erforderlichen Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung mußte die Glyceridkonzentration etwa 0,08–0,09 m betragen. Dafür benötigten wir ein Dioxan/Wasser-Gemisch, dessen Zusammensetzung 95 Vol.-% Dioxan und 5 Vol.-% Wasser betrug. Unter der Annahme idealer Mischbarkeit ist für eine 0,08 m Lösung an Monoglycerid das Molverhältnis

$$\frac{(H_2O)}{(\text{Monoglycerid})} = \frac{2{,}78}{0{,}08} \approx 35,$$

das heißt, auf ein Glycerinmolekül würden 35 Wassermoleküle entfallen. Aus den Werten, die *Spandau* (5) für funktionelle Gruppen angibt, läßt sich die Hydratzahl für Monoglycerid auf 4–5 schätzen. Es wäre demnach ein etwa 7facher Überschuß an Wasser vorhanden, und es wurde angenommen, daß dieser groß genug ist, um alle hydrophilen Stellen abzusättigen.

Konzentrationsbestimmung

Zur Bestimmung geringer Konzentrationen der Monoglyceride eignet sich die interferometrische Methode am besten.

Verwendet wurde ein Laboratoriums-Interferometer der Firma Zeiss, Jena. Während bei Messungen mit Wasser als Lösungsmittel keinerlei Schwierigkeiten auftreten, erscheinen bei Verwendung organischer Lösungsmittel oft gekrümmte und unscharfe Interferenzstreifen, die gelegentlich ganz verschwinden. Nach *Cohen* und *Bruins* (6), welche die Ursachen dieser Störungen erforschten, haben wir diese Fehler wie folgt beseitigt:

1. Da Lösungsmittel und Temperierflüssigkeit einen annähernd gleichen Brechungsexponenten besitzen müssen – bei großen Unterschieden von n tritt ein Auswandern des Interferenzstreifens ein –, wählten wir als Temperierflüssigkeit nach *Spandau* konz. Rohrzuckerlösung (etwa 50%ig, n_D 20° = 1,4300). Die ebenfalls vorgeschlagene gesättigte Harnstofflösung neigt zum „Kriechen".

2. Um die Bildung von Kondensationstropfen, die beim Zurückfallen in die Flüssigkeit Schlieren verur-

[2]) Dadurch wird natürlich die Dialysierfläche verkleinert und der Dialysierweg verlängert, wodurch wesentlich kleinere Dialysierkoeffizienten erhalten werden als beim Arbeiten ohne Siebplatte.

[3]) Es hat sich als günstig erwiesen, die Außenflüssigkeit nach 48 Stunden zu wechseln, da sonst durch Konzentrationsänderungen zu geringe Werte für λ erhalten werden. Außerdem ist beim Einfüllen darauf zu achten, daß der Spiegel der Außen- und Innenflüssigkeit stets auf gleicher Höhe liegt.

[4]) Gruppendipolmoment μ = 1,1–1,4 Debye gegenüber Wasser μ = 1,8. Gesamtdipolmoment μ = 0.

sachen, zu verhindern, benutzen wir massive, genau passende Messingkörper zum Verschluß der Küvetten, die in die Meßlösung tauchen.

3. Die Arbeitstemperatur im Meßraum wurde möglichst konstant gehalten, da bei kleinen Temperaturdifferenzen, die sich infolge des großen Temperaturkoeffizienten des Brechungsexponenten n der organischen Flüssigkeiten zwischen Schichten geringer Dicke in den Küvetten bilden können, gekrümmte Interferenzstreifen auftreten.

Die Reproduzierbarkeit der interferometrischen Messungen bei Verwendung organischer Lösungsmittel beträgt trotz Beachtung aller erwähnten Faktoren nur 2–3 Skalenteile, während sie bei wässerigen Lösungen 0,5–1 Skalenteile ausmacht.

Versuchsführung

Zur Durchführung der Versuche wurden 25 ccm Lösung in den Dialysierzylinder gegeben und die Apparatur in Gang gesetzt. Nach etwa 10 Min. Vordialyse (zum Einspielen der Diffusionsvorgänge in der Membran) werden die Rührmotoren ausgeschaltet, 5 ccm Lösung entnommen und damit die Anfangskonzentration c_1 bestimmt. Nach Verschluß des Zylinders werden die Rührmotoren wieder eingeschaltet (der Außenrührer zuerst). Die Dialysierzeit betrug im Durchschnitt 60 Minuten. Nach Beendigung der Dialyse werden die Rührmotoren ausgeschaltet und die zur Bestimmung der Endkonzentration c_2 notwendige Flüssigkeitsmenge (ca. 5–10 ccm) aus dem Dialysierzylinder entnommen. Die Berechnung erfolgt dann nach:

$$\lambda = \frac{2{,}3}{t} \log \frac{c_1}{c_2} .$$

Zur Einstellung der Apparatur (Bestimmung von K) wurde Naphtalin verwendet, das in dem benutzten Dioxan/Wasser-Gemisch gut löslich ist und nach *Spandau* (5) in Dioxan in monomolekularer Form vorliegen soll. Bei Verwendung des gleichen Lösungsmittels kann der Viskositätskoeffizient vernachlässigt werden. Man erhält aus λ und der Quadratwurzel aus dem theoretischen Molekulargewicht:

$$\lambda \cdot \sqrt{M} = K ; \qquad M = \frac{K^2}{\lambda^2}$$

das wahre Teilchengewicht des hydratisierten oder assoziierten Komplexes.

Meßergebnisse

Zur Konzentrationsbestimmung wurden Konzentration-Skalenwertkurven für Naphtalin und trans-Octadecensäuremonoglycerid aufgenommen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Skalenwerte verläuft in den betrachteten kleinen Bereichen wie zu erwarten geradlinig. Auf die Aufnahme der entsprechenden Kurven für die übrigen drei Monoglyceride wurde verzichtet, da für verschiedene Ausgangs- und Endkonzentrationen unter Zugrundelegung der linearen Beziehung übereinstimmende Werte für λ erhalten wurden.

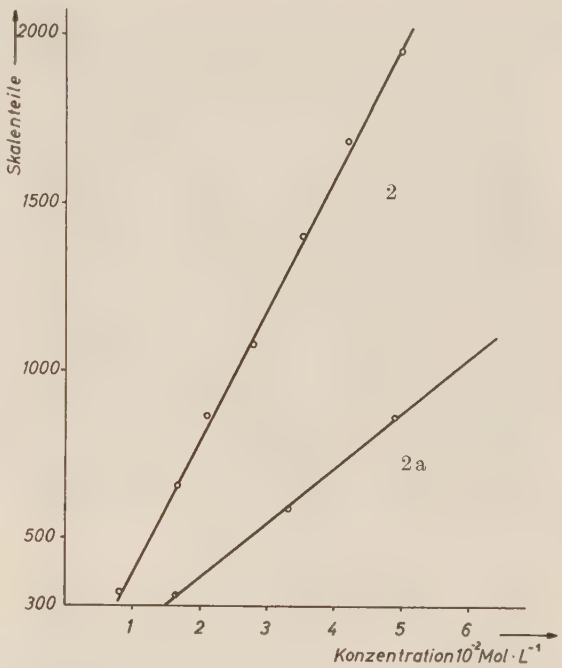


Abb. 2. Konzentration-Skalenwertkurve für Naphtalin in Dioxan/Wasser

Abb. 2a. Konzentration-Skalenwertkurve für trans-9-Octadecensäuremonoglycerid in Dioxan/Wasser

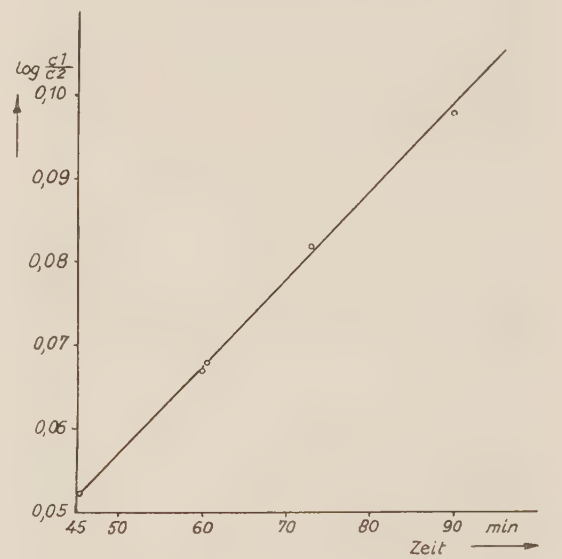


Abb. 3. $\log \frac{c_1}{c_2}$ als Funktion der Zeit t für trans-9-Octadecensäuremonoglycerid

Die Gültigkeit des Abklinggesetzes der Dialyse wird durch das Diagramm in Abb. 3 gezeigt.

Die experimentellen Ergebnisse der Dialyse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Mittelwerte der Dialysekoeffizienten und ihrer relativen Fehler

Substanz	$\lambda \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}}$
Naphtalin	10,49	± 1%
trans-9-Octadecensäuremonoglycerid	2,59	± 1%
cis-9-Octadecensäuremonoglycerid	3,73	± 3%
trans-6-Octadecensäuremonoglycerid	2,23	± 1,8%
cis-6-Octadecensäuremonoglycerid	3,35	± 1,8%

Die erhaltenen Werte sind für die Beurteilung des relativen Verhaltens der untersuchten Monoglyceride durchaus geeignet, da die kleinste Differenz von 2 Dialysekoeffizienten verschiedener Substanzen, nämlich von cis-6- und cis-9-Octadecensäuremonoglycerid mit ca. 11,5% (vgl. Tab. 2) immer noch wesentlich größer ist als die in Betracht zu ziehenden Fehler.

Tabelle 2

Prozentuale Differenzen des gemessenen Dialysekoeffizienten

Substanzen	Differenzen d. Dialysekoeffizienten
cis-6-/cis-9-Octadecensäuremonoglycerid	11%
trans-6-/trans-9-Octadecensäuremonoglycerid	16%
cis-6-/trans-9-Octadecensäuremonoglycerid	50%
cis-9-/trans-9-Octadecensäuremonoglycerid	44%

Die Berechnung der Konstanten $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$ ergibt unter Benutzung des Wertes von λ für Naphtalin:

$$K = 1{,}049 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{128}$$
$$K = 1{,}17 \cdot 10^{-1}$$

Die Teilchengewichte[1]) wurden damit nach $M = \left(\frac{1{,}17 \cdot 10^{-1}}{\lambda}\right)^2$ berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen für die Monoglyceride der cis- und trans-6- und 9-Octadecensäuren sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Teilchengewichte der gemessenen Octadecensäuremonoglyceride

Substanz	M	ΔM
trans-9-Octadecensäuremonoglycerid	2040	± 20
cis-9-Octadecensäuremonoglycerid	982	± 30
trans-6-Octadecensäuremonoglycerid	2755	± 50
cis-6-Octadecensäuremonoglycerid	1220	± 22

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, steigen die Teilchengewichte in der Reihenfolge: cis-9-, cis-6-, trans-9, trans-6-Octadecensäuremonoglycerid. Die cis-Verbindungen besitzen die höhere Dialysiergeschwindigkeit und somit ein kleineres Teilchengewicht als die trans-Verbindungen. Die Verbindungen mit einer Stellung der Doppelbindung in Δ 6,7 besitzen eine kleinere Dialysiergeschwindigkeit bzw. ein höheres Teilchengewicht als die entsprechenden Verbindungen mit der Stellung der Doppelbindung in Δ 9,10 (Tab. 4).

Tabelle 4

Dialysekoeffizienten und wahre Teilchengewichte der stereoisomeren 6- und 9-Octadecensäuremonoglyceride

Octadecensäuremonoglycerid	Dialysekoeffizient λ		Teilchengewicht M	
	cis	trans	cis	trans
6,7	3,35	2,23	1220	2755
9,10	3,73	2,59	982	2042

Diskussion

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Resultaten der Untersuchungen von Grenzflächenspannungserniedrigung und Wasserabsorptionsvermögen der Monoglyceride der 9-Octadecensäuren (7), so ergeben sich Übereinstimmungen im unterschiedlichen Verhalten der stereoisomeren Formen. In jedem Falle zeigt die cis-Form ein aktiveres Verhalten in Bezug auf die Grenzflächenerscheinungen. Damit verstärkt sich die Annahme eines Zusammenhanges zwischen dem biologischen und physikalisch-chemischen Verhalten stereoisomerer Octadecensäuren.

Bei näherer Betrachtung der gefundenen Werte für die Teilchengewichte erkennt man, daß sie weit über der auf Grund von Hydratation zu erwartenden Höhe liegen,wodurch man zu der Annahme von Assoziationserscheinungen gelangen muß. Das Auftreten von Unterschieden in der *Hydratation* könnte auf der unterschiedlichen sterischen Abschirmung der polaren Stellen durch die cis- bzw. trans-Stellung der Kohlenwasserstoffkette beruhen und könnte weiterhin auf die Beeinflussung der polaren Gruppen durch die Stellung der Doppelbindung über elektronische Effekte zurückzuführen sein[2]). Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen, die innerhalb des Systems Dioxan-Wasser-Monoglycerid auftreten können, stehen 2 Möglichkeiten im Vordergrund:

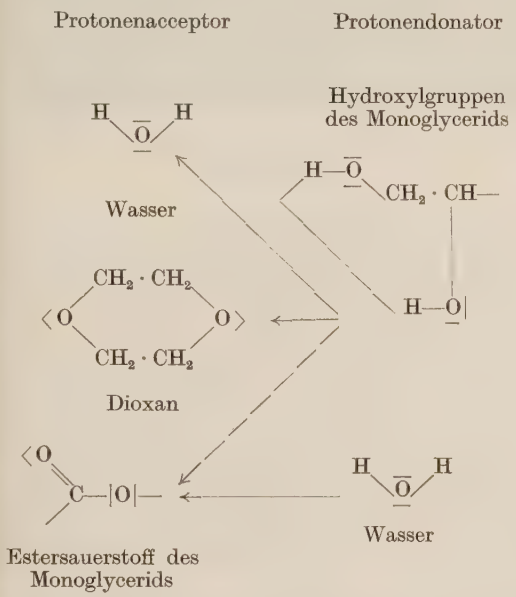
[1]) Aus dem Dialysekoefflzienten läßt sich bei Assoziationskolloiden natürlich nur ein mittleres Molekulargewicht errechnen, da mindestens zwei Teilchengrößen (assoziierte und nichtassoziierte) vorliegen.

[2]) Eine Anlagerung von H_2O an die Doppelbindung (8, 9) selbst kommt nicht in Frage, da nach *Eistert* (10) die Protonenaffinität der Olefine nur gering und lediglich mit einer Anlagerung von Säuren an die Doppelbindung zu rechnen ist.

1. Die Wechselwirkungen, die auf Grund von Dipolorientierungskräften bzw. von H-Brücken zwischen Dioxan oder Wasser einerseits und dem polaren Teil der Monoglyceridmolekeln andererseits zustande kommen.

2. Die Dispersionskräfte, die eine Assoziation der Monoglyceride an ihren Kohlenstoffketten ermöglichen.

Legt man unseren Betrachtungen den H-Brückenmechanismus zu Grunde, so kommen als Protonenacceptor bzw. Protonendonator in Frage:



Bei den Monoglyceriden kann es demnach zur Ausbildung einer *Solvatation* durch Anlagerung von H_2O an Keto- und Estersauerstoff kommen, ferner zur Wechselwirkung zwischen dem Äthersauerstoff des Dioxans und dem Hydroxyl des Monoglycerids (wobei das Dioxan am freien >O> noch hydratisiert sein kann[3]). Auch eine Wechselwirkung von Hydroxylen und H_2O ist möglich. Andererseits ist aber auch eine *Assoziation* der Glyceride denkbar, nämlich zwischen ihrem Keto- bzw. Estersauerstoff als Acceptor und den Hydroxylgruppen als Donator. Eine weitere und wohl bedeutendere Assoziationsmöglichkeit der Glyceride besteht in der Assoziation durch Parallellagerung der Kohlenwasserstoffketten. Ob es dabei noch zu einer Assoziation über polare Gruppen, z. B. Bildung einer H-Brücke zwischen einer Hydroxylgruppe der Molekel A und einem Keto- oder Estersauerstoff der Molekel B kommt (Abb. 4), kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Ebenso wäre die Bildung eines hantelförmigen Assoziates [Abb. 4 (1, 2)] möglich, bei dem die Assoziation ausschließlich durch die Dispersionskräfte der CH_2-Gruppen zustande kommt. Da die Monoester des Glycerins mit einer C_{18}-Säure jedoch größere Kohäsionskräfte (höheren Schmelzpunkt, größere Viskosität) zeigen als die Ester derselben Säure mit einem einwertigen Alkohol, dürfte der Form nach Abb. 4 (1) die größere Wahrscheinlichkeit zukommen.

Abb. 4. Verschiedene Assoziationsmöglichkeiten der Carbonsäuremonoglyceride

Diese Erklärungsmöglichkeiten der Assoziation stellen nun keinesfalls eine vollkommen ungestützte Hypothese dar, denn durch Leitfähigkeitsmessungen, die an Seifen (Paraffinkettensalzen) in wässeriger Lösung durchgeführt wurden, wird von *Ekwall* (11, 12) auf das Vorhandensein von Assoziaten geschlossen, und zwar bei Konzentrationen, die wesentlich kleiner sind als die, bei denen wir unsere Messungen ausführten[4]). *Stauff* (13) gibt als kritische Konzentration für das Auftreten von Assoziationskolloiden für Na-Palmitat den Wert $c_k = 0{,}0027$ m an. Es zeigt sich allgemein, daß die kritische Konzentration mit wachsender Länge der Paraffinkette kleiner wird. *Jander* (14) machte bei Diffusionsversuchen die gleiche Feststellung. Als Ursache der Assoziation werden von *Ekwall* (11, 12), *Stauff* (13) und *Verwey* (15) übereinstimmend eine Zusammenlagerung an den Kohlenwasserstoffketten durch *London*sche Dispersionskräfte angegeben.

Wir gewinnen somit folgendes Bild über den molekularen Verteilungszustand des betrachteten Systems: Die Monoglyceridmolekeln sind über ihre Kohlenwasserstoffketten assoziiert und darüber hinaus sicherlich an den polaren Gruppen noch solvatisiert. Ob die Solvatation durch Wassermolekeln oder Dioxan allein oder in Konkurrenz miteinander erfolgt, ist mit Sicherheit nicht zu sagen. Diese Frage wäre durch Vergleich mit

[3]) 1 Mol Dioxan bindet 8 Mole Wasser.

[4]) Die Konzentration bei unseren Messungen betrug etwa $c \sim 0{,}02$ m, während *Ekwall* schon bei Konzentrationen von 0,0007–0,0008 m mit dem Auftreten von Assoziaten in einer wässerigen Oleatlösung rechnet.

kryoskopischen Messungen in reinem Dioxan zu entscheiden.

Das Molekulargewicht der untersuchten Monoglyceride beträgt 356, zieht man noch eine Solvatation durch Wasser bzw. Dioxan in Betracht, so dürfte das Gewicht der solvatisierten Teilchen zwischen 400 und 450[5]) liegen.

In Tabelle 5 sind die Assoziationsfaktoren enthalten, die sich für die Teilchengewichte 356, 400 (runde Klammer) oder 450 [eckige Klammer] errechnen.

Tabelle 5

Assoziationsfaktoren der Octadecensäuremonoglyceride

Octadecensäure-monoglycerid	cis-Form	trans-Form
6,7	3,4 (3,0) [2,7]	7,7 (6,9) [6,1]
9,10	2,5 (2,2) [1,9]	5,7 (5,1) [4,5]

Man sieht also deutlich, daß die Assoziation bei den trans-Isomeren stets größer ist als bei den cis-Formen, außerdem bei einer Stellung der Doppelbindung in Δ 6,7 größer als bei der Stellung in Δ 9,10.

Die unter Berücksichtigung der relativen Fehler für λ und der Fehlerfortpflanzung für M errechneten relativen Fehlerwerte sind aus der Tab. 1 bzw. 3 zu ersehen.

Auffallend ist, daß die Unterschiede der Assoziationsfaktoren den Unterschieden der Schmelzpunkte entsprechen (Tab. 6).

Tabelle 6

Schmelzpunkte der Octadecensäuremonoglyceride

Octadecensäure-monoglycerid	cis-Form	trans-Form
6,7	39,0°C	61,0°C
9,10	35,0°C	58,5°C

Wenn man annimmt, daß die Kohäsionskräfte, die den Zusammenhalt im Kristall und in den Assoziaten bedingen, der gleichen Natur sind, läßt sich auch die unterschiedliche Assoziationstendenz der cis- und der trans-Isomeren verstehen. Da die trans-Isomeren gerade und gestreckt sind gegenüber den gewickelten cis-Formen (Abb. 5), liegt es nahe, die trans-Isomeren mit den geradkettigen, unverzweigten und die cis-Verbindungen mit den unsymmetrischen verzweigten Paraffinen zu vergleichen. Bei den Kohlenwasserstoffen besitzen stets die normalen Paraffine den höheren Schmelzpunkt als die unsymmetrisch verzweigten. Die Voraussetzung für das Wirksamwerden von Dispersionskräften ist eine genügende Annäherung der Moleküle unter Parallellagerung der Ketten (Summierung der Dispersionskräfte über alle CH_2-Gruppen). Wir finden daher bei den trans-Formen wegen der größeren Länge der zur Wirkung kommenden Paraffinkette die größere Assoziationstendenz und den höheren Schmelzpunkt. Bei den cis-Formen besitzt 9-Octadecensäuremonoglycerid die am längsten abgeknickte Molekülgestalt, demzufolge den niedrigsten Schmelzpunkt, und man kann annehmen, daß es auch die geringste Assoziationstendenz aller stellungsisomeren Octadecensäuren besitzt, was in weiteren Untersuchungen noch nachgewiesen werden soll.

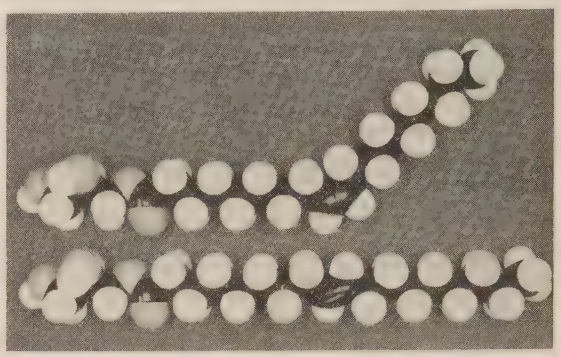


Abb. 5. Molekülmodelle von cis- und trans-9-Octadecensäuremonoglycerid

Die vorliegenden Resultate stellen einen ersten Schritt zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Grenzflächenverhalten und Assoziation stereoisomerer Octadecensäuremonoglyceride dar. Es ist beabsichtigt, durch eingehendere Untersuchungen nach verschiedenen Methoden die experimentellen Ergebnisse zu untermauern und die theoretische Deutung zu verfeinern.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Priv. Doz. Dr. *G. Kresse* (Org.-chem. Inst. der T.U. Charlottenburg) für seine Unterstützung bei der theoretischen Deutung unserer Versuchsergebnisse danken. Gleichfalls gilt unser Dank dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für die Gewährung von Mitteln.

Zusammenfassung

Zur Messung der Dialysiergeschwindigkeit stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuremonoglyceride in einem Dioxan/Wasser-Gemisch wurde eine geeignete Apparatur nach *Jander* und *Spandau* entwickelt.

Die Messungen ergaben eine kleinere Dialysiergeschwindigkeit der trans- gegenüber den cis-Verbin-

[5]) Aus den Werten, die *Spandau* (5) für verschiedene funktionelle Gruppen angibt, läßt sich die Hydratzahl auf 4–5 schätzen.

dungen. Außerdem zeigen die Monoglyceride mit einer Δ6,7-Stellung der Doppelbindung im Säurerest eine kleinere Dialysiergeschwindigkeit als die korrespondierenden Verbindungen mit Δ9,10-Stellung.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der Wirkungsweise zwischenmolekularer Kräfte besprochen. Die aus den Dialyseversuchen ermittelten hohen Teilchengewichte können als Folge einer Assoziation der Monoglyceridmolekeln an ihren aliphatischen Ketten erklärt werden. Die unterschiedliche Größe der Assoziation der isomeren Verbindungen wurde auf die unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Kohlenwasserstoffketten der betrachteten Molekeln zurückgeführt.

Schrifttum

1) *de Bernard, L., D. G. Dervichian*, Bull. Soc. Chim. Biol. **37**, 943 (1955).
2) *Wachs, W.*, Fette, Seifen, Anstrichmittel. **58**, 257 (1956).
3) *Jander, G., H. Spandau*, Z. physik. Chem. (A) **185**, 326 (1939).
4) *Spandau, H., R. Kurz*, Kolloid-Z. **150**, 109 (1957).
5) *Spandau, H.*, Teilchengewichtsbestimmungen organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode (Weinheim 1951).
6) *Cohen, E., H. R. Bruins*, Z. physik. Chem. **103**, 349 (1923).
7) *Wachs, W.*, Fette, Seifen, Anstrichmittel. **56**, 903 (1954).
8) *McBain, W. I.*, Adv. Colloid Sci. **1**, 126 (1942).
9) *Schulmann, I. H., E. Stenhagen*, Proc. Roy. Soc. (London) B **126**, 356 (1938).
10) *Eistert, B.*, Chemismus und Konstitution (Stuttgart 1948).
11) *Ekwall, P.*, Kolloid-Z. **136**, 37 (1954).
12) *Ekwall, P.*, Kolloid-Z. **94**, 42 (1941).
13) *Stauff, J.*, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941).
14) *Jander, G., K. F. Weitendorf*, Angew. Chem. **47**, 197 (1934).
15) *Verwey, E.*, Kolloid-Z. **136**, 46 (1954).

From the Agronomy Department, Cornell University Ithaca, N.Y. (USA)

The Negative Adsorption of Anions by Clay Suspensions

By G. H. Bolt and B. P. Warkentin[1])

With 2 figures and 2 tables

(Received June 25, 1957)

The negative charge of the particles in soil and clay suspensions leads to a deficit in the anion concentration close to the particle surface in comparison to the concentration in the intermicellar liquid.

This has been measured in various ways (5, 6, 8). This negative adsorption of anions affects the ionic concentrations on dilution of these suspensions. If, for example, a field soil containing V_1 cm³ of water per g of soil were diluted with distilled water to a suspension containing V_2 cm³ of water per g, the ionic concentration of the intermicellar liquid would be changed by a factor $(V_1 - A_1^-/c_1) : (V_2 - A_2^-/c_2)$, in which A^- indicates the negative adsorption of anions per g of soil, and c is the concentration in the intermicellar liquid. Negative adsorption is also the cause of the observed decrease in the concentration of successive portions of the pressure filtrate of a soil (9). The determination of positive adsorption of certain anions by soils, as e.g. phosphate adsorption, is also complicated by the simultaneously occurring negative adsorption. Any measurement would give the combined result of the positive and negative adsorption, and the separation of the two phenomena would require either special techniques or a theoretical estimate of one of the two.

For materials such as cation exchange resins, negative adsorption of anions could be accounted for satisfactorily, except in dilute solutions, on the basis of the *Donnan* equilibrium equations (1). For systems with non-homogeneous potential distributions such as clay suspensions, the *Donnan* equation was found to be unsatisfactory (2, 11). For these systems *Schofield* (10) has calculated the negative adsorption using the *Gouy* theory of the diffuse double layer.

This author derived an approximate equation, applicable to dilute clay suspensions, relating the negative adsorption to the product of the electrolyte concentration and the surface area of the clay. Measurements with a kaolinite, and recalculation of the values published by *Mattson* for a bentonite suspension, gave values for the surface area of the clays in reasonable agreement with those determined by other methods, thus confirming the equations for the calculation of negative adsorption (12). Examination of these calculations indicates that indeed reliable information should be obtained in this manner, since the errors caused by the approximations inherent in the *Gouy* theory affect only the description of the area immediately adjacent to the clay surface, which area is quantitatively unimportant for the evaluation of negative adsorption.

In view of possible interest in negative adsorption of anions in concentrated soil and clay systems, a brief derivation of a complete equation for its calculation in such systems is presented below, using symbols and procedure similar to those introduced by *Schofield*. In the experimental part of the paper, measurements of the negative adsorption of Cl by montmorillonite suspensions over a wide range of electrolyte concentration are presented.

[1]) Present address: Lab. Soils and Fertilizers, Wageningen, Netherlands; and MacDonald College, Que., Canada, respectively.

Theoretical

Figure 1 indicates the ionic distribution close to a negatively charged surface in contact with a water layer of thickness $(D - \delta)$, and in equilibrium with a salt solution containing c_0 moles/liter of a symmetric salt. The distance δ indicates the point where the extrapolated concentration-distance function of the anions would reach zero. This "complete" concentration-function corresponds to the distribution function for a charged surface with infinitely high charge density (cf. 7). The negative adsorption of anions, indicated by the cross-hatched area, is equal to:

$$\Gamma^- = z c_0 \left[(D - \delta) - \int_{\delta}^{D} \frac{u^{-z}\, du}{du/dx} \right] \qquad [1]$$

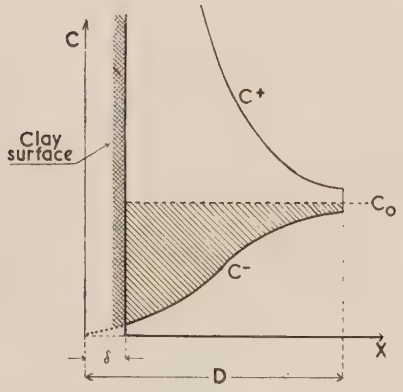


Fig. 1.
Ionic distribution in a planar electric double layer

in which Γ^- is the negative adsorption per unit area of clay surface, z is the valence of the anion, c_0 is the concentration in the equilibrium dialyzate of the system, and $u^{-z} = c^-/c_0$. It follows from the standard theory of the diffuse double layer (7), since $u = e^{-e\psi/kT}$ (with e = electronic charge, ψ = electric potential, k = *Boltzmann* constant, T = absolute temperature), that:

$$\frac{d \ln u}{d x} = \sqrt{\beta} \cdot \sqrt{\Sigma_i c_i - \Sigma_i c_{ci}} \qquad [2]$$

in which $\Sigma_i c_i$ indicates the sum of the ionic concentrations, $\Sigma_i c_{ci}$ is the sum of the ionic concentrations at the outer surface of the water layer, and $\beta = \frac{8\pi F^2}{1000\,\varepsilon RT}$ (with ε = dielectric constant).

If only one symmetric electrolyte is present in the system this equation becomes:

$$\frac{d \ln u^z}{d x} = z \sqrt{\beta c_0} \cdot \sqrt{u^z + u^{-z} - u_c^z - u_c^{-z}} \qquad [2a]$$

Substitution of (2a) in (1) gives:

$$\Gamma^- = z c_0 \left[(D - \delta) - \int_{u_s}^{u_c} \frac{u^{-z}\, du^z}{z \sqrt{\beta c_0} \cdot \sqrt{u^z (u^z - u_c^z)(u^z - u_c^{-z})}} \right] \qquad [3]$$

in which u_s indicates the value of u at the surface of the clay particle. This equation can be expressed in elliptic integrals, which for all practical purposes can be approximated by complete elliptic integrals, according to:

$$\frac{\Gamma^-}{z c_0} = \left[(D - \delta) - \frac{2 \sqrt{u_c^z}}{z \sqrt{\beta c_0}} \{ F(\alpha, \pi/2) - E(\alpha, \pi/2) \} \right] \qquad [4]$$

in which $F(\alpha, \pi/2)$ and $E(\alpha, \pi/2)$ represent complete elliptic integrals of the first and second kind, respectively, with α = arc sin (u_c^{-z}).

It can be easily proven that for $u_c \to 1$ this equation simplifies to:

$$\frac{\Gamma^-}{z c_0} \simeq \frac{2}{z \sqrt{\beta c_0}} - \delta\,, \qquad [4a]$$

which is the approximation derived by *Schofield* (10), valid for values of u_c close to unity. As was shown by *Schofield*, the distance δ is a function of the surface density of charge of the clay, and can be approximated quite well by the relation:

$$\frac{4}{z \beta \Gamma} \qquad [5]$$

in which Γ is the exchange capacity of the clay in me/cm² of surface area.

For practical purposes equation (4) can be approximated very well over the entire range of u_c by the equation:

$$\frac{\Gamma^-}{z c_0} \simeq 2/K_c - \delta \qquad [4b]$$

in which $K_c = z \sqrt{\beta c_0 (u_c + 1/u_c)/2}$.

(*Debye*'s ionic parameter corresponding to the composition at the outer surface of the water layer). With increasing thickness of the liquid layer the composition at the surface approaches that of the dialyzate or intermicellar liquid, K_c becomes identical with K_0 (the ionic parameter of the dialyzate) and equation (4b) becomes equal to equation (4a).

As was shown by *Schofield* (10) equation (4a) can be generalized for systems containing non-symmetric salts, and then takes the form:

$$\frac{\Gamma^-}{z c_0} \simeq \frac{q}{z \sqrt{\beta c_0}} - \delta \qquad [6]$$

in which q is a constant determined by the ratio of the valencies of cation and anion in

the system. This equation is again limited to systems in which u_c is close to unity. A generalized equation for systems containing non-symmetric salts at high values of u_c cannot be given, although any particular case can be solved by numerical integration. A fairly good approximation can be found for systems containing a di-mono valent salt (e. g. $CaCl_2$), by substituting the potential distribution for the di-di valent case for the true potential distribution, and then calculating the distribution of monovalent ions in this potential field.

The solution of this equation then gives:

$$\frac{\Gamma^-}{2c_0} \simeq \left[(D-\delta) - \frac{1}{2\sqrt{\beta c_0}} \ln \frac{u_c^2+1}{u_c^2-1}\right] \qquad [7]$$

in which $2c_0$ is the concentration of the anion in the dialyzate, and u_c^2 is the ratio c_c^{++}/c_0^{++} for a system in equilibrium with c_0 moles/liter of a di-di valent salt, which can be calculated (7). If u_c approaches unity, this equation becomes:

$$\frac{\Gamma^-}{2c_0} \simeq \frac{2 \ln 2}{2\sqrt{\beta c_0}} - \delta \cdot \qquad [7a]$$

The constant 2 ln 2 differs about 5% from the correct value for this case, $\sqrt{12} - 2$, (10), and represents the maximum error made by this approximation method. For values of u_c differing appreciably from unity the error is much smaller.

Negative adsorption expressed per unit weight of clay, γ-, equals the product $\Gamma^- \times S$, in which S is the specific surface area of the clay. It was pointed out by *Schofield* (12), that the measured negative adsorption per gram of clay should be a reliable determination of the negatively charged surface area of the clay. Conversely, the correctness of the above equations could be tested by measuring the negative adsorption of clays with known surface areas.

In interpreting measurements of negative adsorption the effect of the presence of positively charged sites must be considered. From equation [4a] negative adsorption in dilute suspensions equals $\frac{2S}{z}\sqrt{\frac{c_0}{\beta}}$ me/g of clay. For a bentonite suspension in equilibrium with 0.001 M NaCl this amounts to 0.016 me/g or about 1.6% of the exchange capacity of the clay. This implies that at this concentration a positive charge of 1.6% of the exchange capacity could completely cancel the negative adsorption. Since negative adsorption is proportional to the square root of the concentration while the positive adsorption of anions on positively charged sites is, in principle, independent of the concentration, extrapolation of the adsorption data to high concentrations should yield a good estimate of the negative adsorption.

Experimental Methods

The clay used was the $< 0.2\,\mu$ fraction separated from Wyoming Volclay bentonite and converted to homo-ionic clay by percolation through a column of cation exchange resin saturated with the appropriate cation. A dialysis membrane bag containing distilled water was placed in a large test tube containing 1% clay suspended in the desired electrolyte solution. After equilibration, the chloride content of a weighed aliquot of each phase was determined by potentiometric titration with $AgNO_3$ using especially prepared AgCl electrodes. An accurate determination was required because of the small differences to be measured. The difference in chloride concentration was calculated and expressed per unit weight of clay present. The complete experimental procedure and precision of the titration are described in a previous publication (4).

Free electrolyte originally present in the clay sample was reduced by repeated ultrafiltration and redispersion in demineralized water. The degree of purification was greater for those samples used to determine negative adsorption at the lowest electrolyte concentrations.

At the low NaCl concentrations used in the experiment, conductivity and analysis for cations in the dialyzate indicated a higher electrolyte concentration than the measured Cl^- concentration, indicating that other anions were present. This does not affect the calculations, since the amount of Cl^- excluded is expressed as a fraction of the total amount of Cl^- present. The thickness of the ionic atmosphere, however, depends upon the total electrolyte concentration and hence the values obtained from conductivity measurements were used in the calculation of $2/z\sqrt{\beta c_0}$.

The polyanions added to some samples of clay suspension in order to neutralize any positively charged sites, were commercially available "Calgon" as a source of polymetaphosphate — $(PO_3^-)_n$, and a low molecular weight polymer of pure acrylic acid (= PAA).

Results and Discussion

Measured values of the negative adsorption of chloride by samples of clay freed from most of the soluble impurities are recorded in table 1 and plotted in figure 2. For comparison the theoretical values using a specific surface for the clay of 800 m^2/g are also plotted. The agreement in the range from 0.1 to 0,001 M NaCl was sufficiently good to show that negative adsorption was, in first approximation, correctly described by the theoretical model.

If the clay suspension was allowed to age after purification by ultrafiltration, much higher values of negative adsorption were measured at NaCl concentrations below 0.01 M. In table 2 the values obtained for a suspension which had been allowed to stand at 2–3 percent concentration for 8 months are presented. Measured negative adsorption higher than theoretical values was previously reported at even higher salt

Table 1

Negative adsorption of Cl by Na-montmorillonite

Pure clay			Clay with added polyanions			
c_0 me/cc	Σc_0 me/cc	Γ^- me/g	Polyanion me/g	c_0 me/cc	Σc_0 me/cc	Γ^- me/g
0.107	0.109	0.15	PO_3 — 0.05	0.0069	0.0077	0.032
0.0496	0.057	0.088	,,	0.0049	0.0056	0.027
0.0363	0.043	0.068	,,	0.0031	0.0041	0.021
0.0288	0.034	0.054				
0.0205	0.025	0.050	PO_3 — 0.04	0.0021	0.0028	0.020
0.0099	0.014	0.029	,,	0.0012	0.0019	0.013
0.0077	0.0092	0.029				
0.0068	0.0070	0.033	PAA — 0.3	0.0052	0.0056	0.031
0.0062	0.0075	0.031	,,	0.0030	0.0036	0.024
0.0050	0.0053	0.029	,,	0.0012	0.0015	0.014
0.0040	0.0055	0.022				
0.0031	0.0036	0.021	PAA — 0.03	0.0059	0.0059	0.035
0.0020	0.0024	0.014	,,	0.0015	0.0017	0.018
0.0011	0.0015	0.011				
0.00079	0.0011	0.0084				

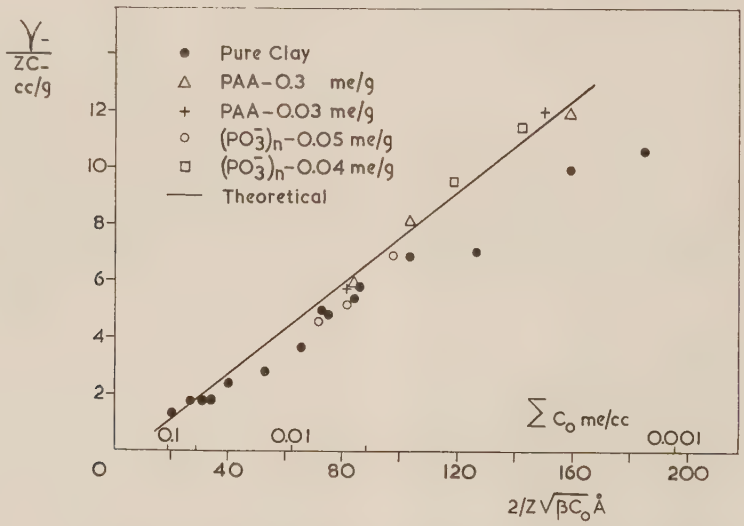


Fig. 2. Negative adsorption of chloride by suspensions of Na-montmorillonite in NaCl, with added polymetaphosphate – $(PO^-_3)n$ and polyacrylic acid – PAA

Table 2

Negative adsorption of Cl by Na-montmorillonite aged 8 months in 2–3 per cent suspension

c_0 me/cc	Σc_0 me/cc	Γ^- me/g	$\frac{\Gamma^-}{zc_0}$ cc/g	$\frac{\Gamma^-}{zc_0}$ for purified clay cc/g
0.00051	0.001	0.00984	19.3	11
0.00102	0.00145	0.0165	16.2	10
0.00213	0.0026	0.0201	9.4	7
0.0096	0.0108	0.0405	4.2	3.5

concentrations for a Na-montmorillonite prepared by electrodialysis and subsequent neutralization with NaOH (4). This would suggest that even the Na-saturated clay in 2–3 percent suspension suffered a partial breakdown, liberating a small amount of low molecular weight materials which dispersed at low electrolyte concentrations and caused an increase in the negative adsorption in that region.

The interpretation of the small differences observed between theoretical and measured values of negative adsorption in freshly

prepared Na-montmorillonite can probably be based partially on the assumption that some positive charges were present in the system (13). Thus, it could be shown that the addition of small amounts of polyanions such as polyacrylic acid (PAA) or Na-polymetaphosphate $(PO_3^-)_n$ did increase the negative adsorption at NaCl concentrations below 0.005 M NaCl to the theoretical values corresponding to a surface area of 800 m^2/g.

That this increase was caused by negative adsorption of Cl by the polyanions was unlikely for the following reasons. Conductivity measurements indicated that the $(PO_3^-)_n$ ions passed through the membrane, and any free ions of these species would thus distribute themselves equally on both sides. Also, the observation that addition of $(PO_3^-)_n$ at 0.05 me/g and PAA at 0.03 and 0.3 me/g all resulted in the same amount of negative adsorption argued against a negative adsorption by the polyanions, which should be strongly dependent upon their concentration.

The differences between theoretical and observed values in the region above 0.005 M NaCl did not disappear upon addition of polyelectrolyte. This did not necessarily disprove the presence of positive charges, since with the plotted variable, Γ^-/zc, the difference due to a constant amount of positive adsorption per gram of clay would decrease at higher concentrations, and consequently the effect of the addition of polyanions would tend to disappear. The observed devations from the theoretical values in this region had, nevertheless, to be explained in a different way.

A plausible cause would be non-ideal behavior of the ions in the double layer. This would presumably not show up in the range of very low concentrations but would become measurable at the higher concentrations. The effect of such non-ideal behavior would indeed be to decrease the negative adsorption (3). Again, the apparent disappearance of the effect at the very high concentrations probably resulted from the manner of plotting, in which the negative adsorption relative to the concentration is given. The actual effect will also be fairly insensitive to the external concentration since the concentration in the inner portion of the double layer is fairly constant regardless of the external concentration.

The nature of the observed differences between measured and calculated negative adsorption seemed to indicate that both activity corrections and positive adsorption were involved; but it is believed that a quantitative use of the curve for the calculation of these effects is not possible, because the amount of positive adsorption of anions would be expected to decrease with decreasing electrolyte concentration. As the electrolyte concentration decreases the thickness of the diffuse ion layer increases, and the negatively charged sites would partly neutralize the positively charged sites.

Results with Ca-montmorillonite suspensions in $CaCl_2$ above 0.002 M show the same relationship as the results with Na-montmorillonite (4). Here the discrepancy between theoretically predicted and measured values is slightly greater, consistent with the fact that salts of divalent ions show larger departures from ideal behavior. It is of interest to note that when the two phases were separated by allowing the clay to settle out, leaving a clear supernatant liquid (Ca-montmorillonite was visibly flocculated at $CaCl_2$ concentrations above 0.003 M), the measured difference in Cl concentration of sediment and supernatant was much lower than the corresponding difference in Cl concentration of suspension and dialyzate. This is in agreement with the observation that negative adsorption could not be detected in Ca-kaolinite (12) using this procedure for separating the phases, and is probably the result of the much lower surface area exposed by the flocculated sample and of incomplete equilibrium between the phases. In the method used in the original experiments (4) the suspension was shaken continuously, preventing the clay particles from coming together and settling into a separate phase of higher clay concentration.

Acknowledgment

The research conducted in connection with this paper was supported in part by funds from Regional Research Project NE-11 under the provisions of section 9b3 of the Research and Marketing Act of 1946.

Summary

A generalized expression for the negative adsorption of anions by clay suspensions has been derived using an extension of the procedure developed by *Schofield*. Negative adsorption of chloride by Na-montmorillonite has been measured in NaCl solutions from 0.1 M to 0.001 M. If the clay was purified by ultrafiltration, measured negative adsorption nearly equalled that calculated from diffuse double layer theory over the entire range of concentration. At very low electrolyte concentrations the measured negative adsorption was less than the calculated amount, probably as a result of the presence of positive charges. Polyanions such as those of metaphosphate or acrylic acid increased the negative adsorption in this region to the theoretical amount. At NaCl concentration between 0.05 and

0.005 M NaCl measured negative adsorption was a maximum of 20 per cent lower than that calculated. This probably represented the error of the approximations made in the theoretical calculations by neglecting the effect of activity corrections in the double layer.

Zusammenfassung

Ein verallgemeinerter Ausdruck für die negative Adsorption von Anionen in Tonsuspensionen wird unter Erweiterung des von *Schofield* verwendeten Rechnungsverfahrens abgeleitet. Die negative Adsorption von Chlorid durch Natrium-Montmorillonite wird mit NaCl-Lösungen, 0,1 M–0,00 m, gemessen. Wenn der Ton durch Ultrafiltration gereinigt war, kam die gemessene negative Adsorption über den ganzen Konzentrationsbereich nahezu der aus der Theorie der diffusen Doppelschicht berechneten gleich. Bei sehr niedrigen Elektrolytgehalten war die gemessene negative Adsorption geringer als die berechnete, wahrscheinlich als Ergebnis der Anwesenheit von positiven Ladungen. Polyanionen wie Metaphosphat oder Acrylsäure erhöhten die negative Adsorption in diesem Bereich auf den theoretischen Wert. Für NaCl-Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,005 m zeigte die gemessene negative Adsorption ein um 20% niedriger liegendes Maximum als das berechnete. Dies repräsentiert wahrscheinlich den Fehler in den Näherungen, die in den theoretischen Berechnungen durch Vernachlässigung der Effekte der Aktivitätskorrekturen in der Doppelschicht verursacht werden.

References

1) *Bauman, W. C.* and *J. Eichhorn*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947).
2) *Bolt, G. H.* and *M. Peech*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **17**, 210 (1953).
3) *Bolt, G. H.*, J. Colloid Sci. **10**, 206 (1955).
4) *Bolt, G. H.* and *B. P. Warkentin*, VIe Cong. Int. de la Sci. du Sol, Paris B, 33 (1956).
5) *Bouyoucos, G. J.*, Soil Sci. **11**, 131 (1921).
6) *Hofmann, U.* and *K. Giese*, Kolloid-Z. **87**, 21 (1939).
7) *Kruyt, H. R.*, Colloid Sci., Vol. I (Amsterdam 1952).
8) *Ostwald, Wo.*, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909).
9) *Reitemeier, R. F.*, Soil Sci. **61**, 195 (1946).
10) *Schofield, R. K.*, Nature **160**, 408 (1947).
11) *Schofield, R. K.*, and *O. Talibuddin*, Faraday Soc. Discuss. **3**, 51 (1948).
12) *Schofield, R. K.*, Trans, Brit. Ceramic Soc. **48**, 207 (1949).
13) *Schofield, R. K.* and *H. R. Samson*, Faraday Soc. Discuss. **18**, 135 (1954).

Aus dem Institut für Elektronenmikroskopie, Düsseldorf

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Mullit

Von Th. Nemetschek

Mit 17 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 20. Juli 1957)

In Produkten eines zwischen 1800 und 1900 °C geschmolzenen SiO_2/Al_2O_3-Gemisches mit einem höheren Anteil an Tonerde fanden *Bowen* und *Greig* (1) eine einheitliche kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. *Bowen, Greig* und *Zies* (2) konnten auch zeigen, daß ein Mineralvorkommen auf der Insel Mull (Schottland), welches bis dahin irrtümlich als Sillimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) beschrieben wurde, mit dieser Verbindung, die sie Mullit nannten, identisch ist. Dieses Aluminiumsilikat entsteht auch beim Brennen von Tonen und Tonerde enthaltenden Mineralgemischen und bildet einen wichtigen Bestandteil des Porzellans sowie gesinterter keramischer Massen. Die Kaolinitumwandlung beginnt dabei oberhalb 450 °C unter H_2O-Abgabe. Röntgenbeugung (3) wie auch Elektronenbeugung (4) deuten darauf hin, daß hierbei in erster Linie die Ordnung des Kaolinitgitters in Richtung der *c*-Achse gestört wird (u. a. Ausfall der (002)-Interferenz), während innerhalb der Schichten die Ordnung weitgehend erhalten bleibt.

Daß die Kieselsäure noch in geordneten Schichten vorliegt, scheint auch aus dem Ausbleiben einer Reaktion mit Natriumwolframat hervorzugehen (5). Erst über 700° geglühte Kaolinproben ließen laut *Saalfeld* eine Reaktion zwischen Kieselsäure und Natriumwolframat erkennen.

Bei 700 °C erfolgt vollständiger Zerfall in amorphes SiO_2 und γ-Al_2O_3. Ab 950 °C bildet sich Mullit, die überschüssige Kieselsäure wird als amorphes SiO_2 oder ab 1200 °C als Cristobalit ausgeschieden:

$$\underset{\text{Kaolinit}}{3(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O)} \xrightarrow[-\,6\,H_2O]{450\,^\circ C} 3\,Al_2O_3 + 6\,SiO_2 \xrightarrow{950\,^\circ C} \rightarrow \underset{\text{Mullit}}{3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2} + 4\,SiO_2 \quad [1]$$

Allerdings soll laut *Letort* (6) nach sehr langen Brennzeiten (2000 Std.) schon bei 750 °C eine Verbindung zwischen Kieselsäure und Tonerde erfolgen.

Mullit besitzt das Aussehen mikroskopisch feiner, leistenartiger Teilchen und ist bei synthetischen Produkten stets von glasigen Anteilen umgeben. Dieses Kristallgerüst aus Mullitleisten durchzieht den gesamten keramischen Scherben und trägt wesentlich zu seiner Festigkeit bei. Mit der Untersuchung

dieses Gefügebestandteiles bzw. seiner Synthese haben sich zahlreiche Veröffentlichungen befaßt (7). So haben u. a. *Rieke* (8) und *Miehr* (9) die Mullitbildung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials studiert und zeigen können, daß bei einem reinen Ton das Entstehungsoptimum bei ca. 1600°C, hingegen bei unreinem bei ca. 1500°C liegt. Ferner soll die Korngröße und der Gehalt an Flußmittel auf die Mullitbildung von Einfluß sein; auch ist die Zeitdauer der Rekristallisation von Bedeutung. Nach *McVay* (10) führt bei Mullitbestimmung das übliche Isolierungsverfahren mittels verdünnter Flußsäure zu ungenauen Ergebnissen, da vor allem sehr feinteiliger Mullit in Lösung gehen soll. Mit dieser Mitteilung erklärt sich der Befund, daß quarzreiche und kaolinarme Tonsteine oftmals nach der „Löslichkeitsmethode" (verdünnte Flußsäure) einen besonders hohen Gehalt an Mullit, Proben mit annähernd 100% Kaolin dagegen den kleinsten Gehalt an Mullit aufweisen; es ist bekannt, daß beim Brennen von quarzreichen Tongesteinen große, chemisch widerstandsfähige Mullitleisten entstehen, hingegen bilden sich beim Brennen von reinen Kaolinproben nur ganz feine Leisten. Mit Strukturuntersuchungen an Sillimanit und Mullit haben sich u. a. *Wyckoff*, *Greig* und *Bowen* (11) und *Mark* und *Rosbaud* (12) befaßt und an Einkristallröntgenaufnahmen keine deutlichen Unterschiede in den Diagrammen feststellen können. Laut *Taylor* (13) besitzen Sillimanit und Mullit ein Gitter von rhombischer Symmetrie. Die Übereinstimmung des Aluminiumoxydkettengefüges in Richtung der *c*-Achse erklärt dabei den leistenartigen Habitus beider Kristallarten. Sillimanit ist der stabilere Gittertypus, weshalb auch nach dem thermischen Zerfall des Kaolinits aus dem entstandenen SiO_2/Al_2O_3-Gemenge ab 1000°C in Übereinstimmung mit der Regel von *Ostwald* und *Volmer* nicht Sillimanit, sondern das „defekte" instabile Mullitgitter gebildet wird. *Nahmias* (14) konnte ferner zeigen, daß es zwischen Sillimanit und Mullit keine stabile Kristallform gibt. Vor kurzem hat *Scholze* (15) im Mullitgitter eine Fehlordnung nachgewiesen und die *hkl*-Werte neu bestimmt. Ferner sollen hochaufgelöste Röntgendiagramme nun eine Unterscheidung zwischen Sillimanit und Mullit ermöglichen.

Bedenkt man, daß der größte Teil unseres jetzigen Wissens über Mullit aus einer Zeit stammt, in der die Erfassung von Teilchen kleiner als 2000 Å nur mit Hilfe indirekter Messverfahren, z. B. der Röntgenbeugung, möglich war, so erscheint es angebracht, zu versuchen, in dieser Richtung einige ergänzende Betrachtungen unter Zuhilfenahme des Elektronenmikroskopes anzustellen. Schon vor längerer Zeit hat *Eitel* auf die Bedeutung der Elektronenmikroskopie beim Studium keramischer Probleme hingewiesen (16) und u. a. die thermische Entwässerung von Kaolinit im Elektronenmikroskop untersucht (17). Der Zerfall des Kaolinitgitters konnte mittels Elektronenbeugung verfolgt werden, wobei ab 950°C eine Mullitbildung wahrgenommen wurde (18). Im Durchstrahlungsbild zeigte sich eine körnige Oberflächenstruktur. Ferner fand *Eitel*, daß selbst nach einer Exposition des Kaolins bei 1100°C taflige Pseudomorphosen erhalten bleiben können. *Comeforo*, *Fischer* und *Bradley* (19) untersuchten ebenfalls das thermische Verhalten von Kaolinit und kamen zu ähnlichen Ergebnissen. In jüngster Zeit wurde in spezielleren Fällen, namentlich auf dem Gebiete keramischer Werkstoffe, das Elektronenmikroskop eingesetzt (20, 21). Diese Untersuchungen hatten dabei vor allem zum Ziele, über Verteilung und Orientierung der mullitischen Phasen in Porzellanmassen Auskunft zu geben, und wurden größtenteils nur an Abdrucken mit Flußsäure geätzter Porzellan- bzw. Werkstoffoberflächen durchgeführt. *Bosse*, *Müller-Hesse* und *Schwiete* (22) konnten mit Hilfe des Elektronenmikroskopes optimale Bedingungen für das Weglösen der Glasphase aus Schamottesteinen eingehender untersuchen und zeigen, daß 2 Stunden Einwirkungszeit einer 10%igen Flußsäure ausreicht, um die Glasphasen vollständig zu entfernen. Im elektronenmikroskopischen Bild waren hernach nur noch Mullitleisten zu erkennen.

Da die bisherigen elektronenmikroskopischen Arbeiten sich mit dem Mullit größtenteils nur im Rahmen komplexerer Fragestellungen befaßt haben, erschien es zweckmäßig, die Morphologie des Mullit in den Mittelpunkt unserer Untersuchungen zu stellen.

Darstellungsversuche und Isolierung von Mullit

Als Ausgangsmaterial für die Mullitgewinnung standen uns Kaolin, eine Tonprobe, ein glimmerartiges Tonmineral, eine stark mineralhaltige Kohle und ein Fertigprodukt der Porzellanindustrie zur Verfügung. In sämtlichen Fällen wurden die fein gepulverten Proben (mit Ausnahme der Scherben eines Porzellantiegels) auf einem Porzellanschiffchen in das Heizrohr eines Platinofens eingeschoben und bei den in der Tabelle 1

Tabelle 1

Ausgangsmaterial	Brennvorgang Std.	Brennvorgang Temp. in °C	Isoliert mit	Größe der Mullitleisten im Bereich von Länge in μ	Breite	Zusammensetzung des Ausgangsmaterials
Dorfner Kaolin	$1^1/_2$	1260	verdünnter HF	0,09	0,03	~ 92% K[1]) ~ 1% Q ~ 7% G
Kaolin	~ 1	1500	„	0,3–0,8	0,06–0,095	unbekannt
Tonprobe „Ha“	1	1260	„	0,3–5	0,04–0,2	~ 60% K[1]) ~ 20% Q ~ 20% F + G
Illit von Sárospatak	1	1260	„	< 0,5	0,035	~ 7,2 Gew.% K_2O
Dorfner + Al_2O_3	$1^1/_2$	1260	„	0,09	0,03	1:1
Dorfner + Illit	1	1260	„	< 0,5	0,035	1:1
Porzellan	?	~ 1500	„	0,4–3,8	0,095–0,2	?
Kohle „Diergardt“	1	1250	„	0,3–1,6	0,07–0,3	~ 30% Asche

K = Kaolinit Q = Quarz G = Glimmer F = Feldspat
[1]) Geschätzt aus Röntgendiagrammen.

angegebenen Temperaturen und Zeiten geglüht bzw. verascht. Danach wurde das glühende Porzellanschiffchen aus der Erhitzungszone herausgezogen. Bis zu seinem völligen Erkalten ist das Schiffchen im ungeheizten Bereich des Porzellanrohres verblieben. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einem PtRh-Pt-Thermoelement. Die erkalteten Produkte wurden dann jeweils in der Achatschale vorsichtig zerkleinert und anschließend in Alkohol aufgeschlämmt. Die Isolierung der leistenartigen Gefügebestandteile dieser keramischen Massen bzw. der Kohlenasche wurde in den meisten Fällen auf den elektronenmikroskopischen Objektträgerblenden mit Hilfe von verdünnter Flußsäure bei Zimmertemperatur durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden in einer einparaffinierten Petrischale belegte Objektträgerblenden, deren Objektanteile von einer Kohlehaut überzogen waren (23), auf ein Platinblech gestellt und mit einem Tropfen destillierten Wassers versehen. Im Abstand von 5 bis 10 mm wurde dann ein Platinschälchen mit 38–40%iger Flußsäure aufgestellt und die Blenden in der verschlossenen Petrischale $^1/_2$–1 Stunde stehengelassen. (Hingegen betrugen bei der Anteilsbestimmung von Mullit in Porzellan bzw. keramischen Massen laut älteren Arbeiten (24) die Einwirkungszeiten von Flußsäure oftmals 12–24 Stunden.) Gelegentlich haben wir Mullit auch im Platintiegel mit Flußsäure (1 Teil 38–40% HF + 1 Teil H_2O) aus den gebrannten Proben isoliert. Die Einwirkungszeit betrug zwischen 1 und $2^1/_2$ Stunden. Die ungelösten Anteile wurden bis zur Säurefreiheit mit dest. Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Mullitpräparate haben wir im Elektronenmikroskop untersucht und die Teilchengrößen bestimmt (Tab. 1). Ein Teil der gebrannten bzw. veraschten Proben wird in den nachfolgenden Abbildungen vor und nach Behandlung mit Flußsäure wiedergegeben.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Auffassungen ist nun auch an Primärteilchen mit Hilfe des Elektronenmikroskopes aus Abb. 1b zu ersehen, daß das Brennen reiner Kaolinproben bei 1250 °C größtenteils nur zu kurzen, leistenartigen Anteilen, das Brennen bei höheren Temperaturen (1500 °C) indessen, wie aus Abb. 1c ersichtlich, zu größeren und besser ausgebildeten Mullitkristallen führt. Das Glühen bzw. Veraschen „unreiner“, also tonmineralhaltiger Substanzen in Vergesellschaftung mit Glimmer, Quarz usw. führt stets auf Grund der mineralisierenden Wirkung dieser Zusätze (8, 9) zu schön ausgebildeten bis zu einigen μ langen Leisten. Abb. 2b. Ihr Aussehen erinnert dabei an das der Hornblendeasbeste, wie es in Abb. 2a wiedergegeben wird. Wie der Asbest zeigen auch diese Mullitleisten Streifen gleicher Neigung (25), die Kristallverbiegungen als Ursache haben können (26).

Das Brennen eines Gemisches aus gleichen Teilen Dorfner-Kaolin und Illit von Sárospatak scheint, wie aus Abb. 3b zu entnehmen ist, zu schön ausgebildeten großen Mullitindividuen geführt zu haben. Die gleiche thermische Beeinflussung von Illit allein führt aber gleichfalls zur Bildung großer Mullit-Kristalle. Beim Illit wäre es denkbar, daß der Alkali-Gehalt dieses glimmerartigen Tonminerals auf die Mullitsynthese von positivem Einfluß war.

In den Abb. 4b und 5b werden aus Porzellan und aus der Asche der von uns untersuchten Mittelgutkohle „Diergardt“ isolierte Mullitleisten wiedergegeben. Endlich dürfte es nicht uninteressant sein, daß z. B. ein plötzlicher Hitzeüberfall auf die Mittelgutkohle 4 Minuten lang bei 1260 °C bereits

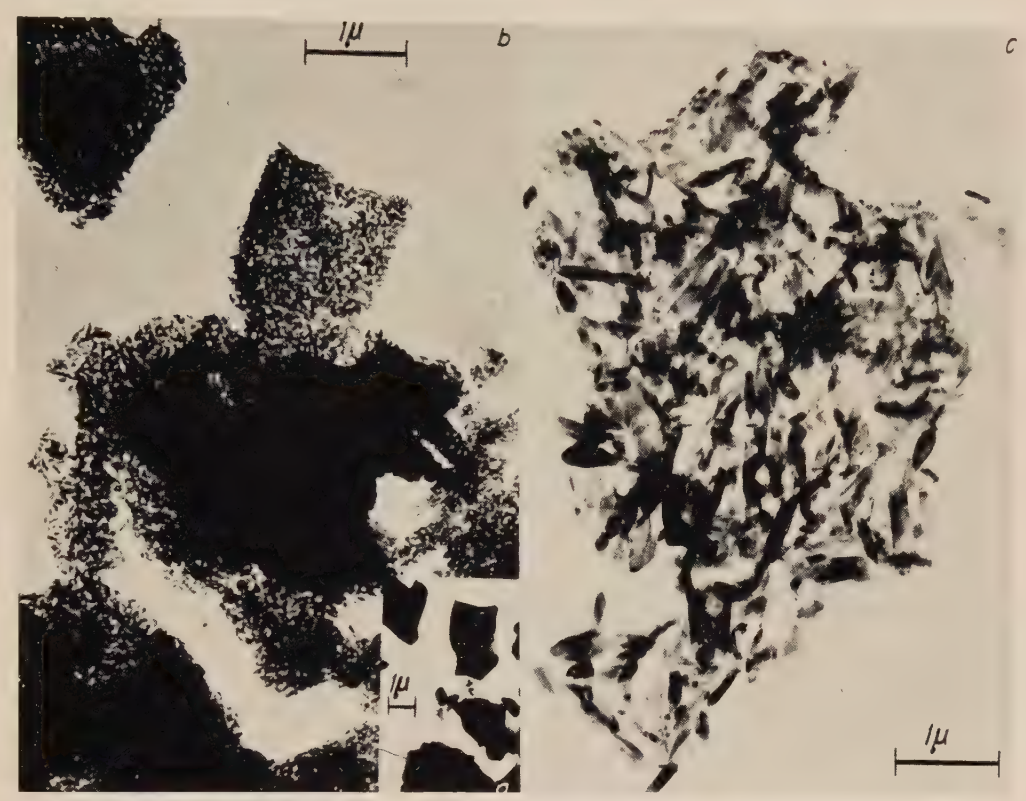


Abb. 1. Synthetischer Mullit bei 1250°C gebrannter Dorfner Kaolin, mit Kohlehaut
a) unbehandelt – b) mit Flußsäure behandelt – c) Mullit aus bei 1500°C gebranntem Kaolin
El. Bilder: D 3775/55; el. opt.: 4500:1
D 3781/55; el. opt.: 4500:1
D 3818/55; el. opt.: 4300:1

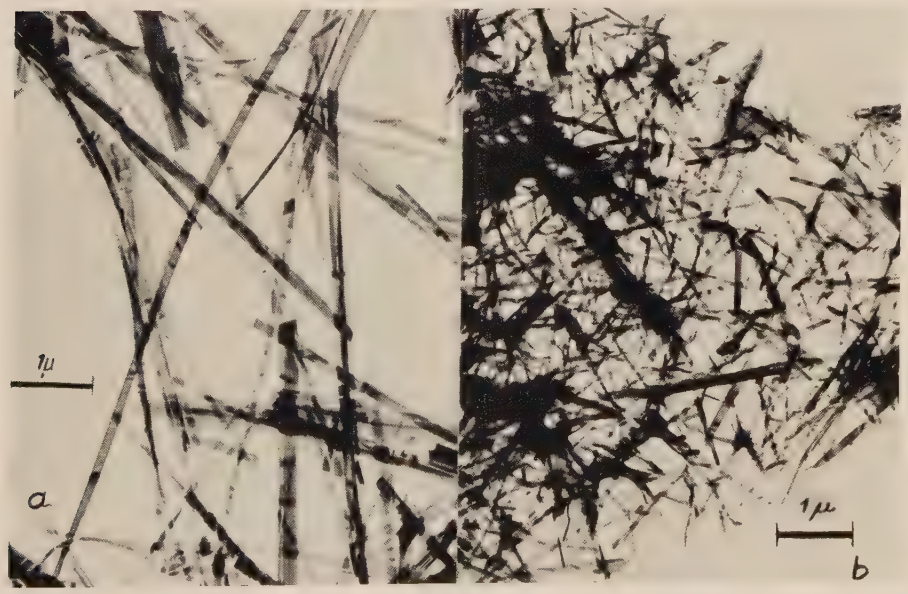


Abb. 2. a) Hornblendeasbest vom Ural – b) Synthetische Mullitleisten
El. Bilder: 1123/52 Darmstadt; el. opt.: 6100:1
D 1035/56 Düsseldorf; el. opt:. 5100:1

Abb. 3. Mullitleisten aus einem bei 1260°C gebrannten Gemisch aus Kaolin und Illit mit Flußsäure isoliert.
a) Objekt vor der Flußsäurebehandlung
El. Bilder: D 816/56; el. opt.: 850:1
D 822/56; el. opt.: 4700:1

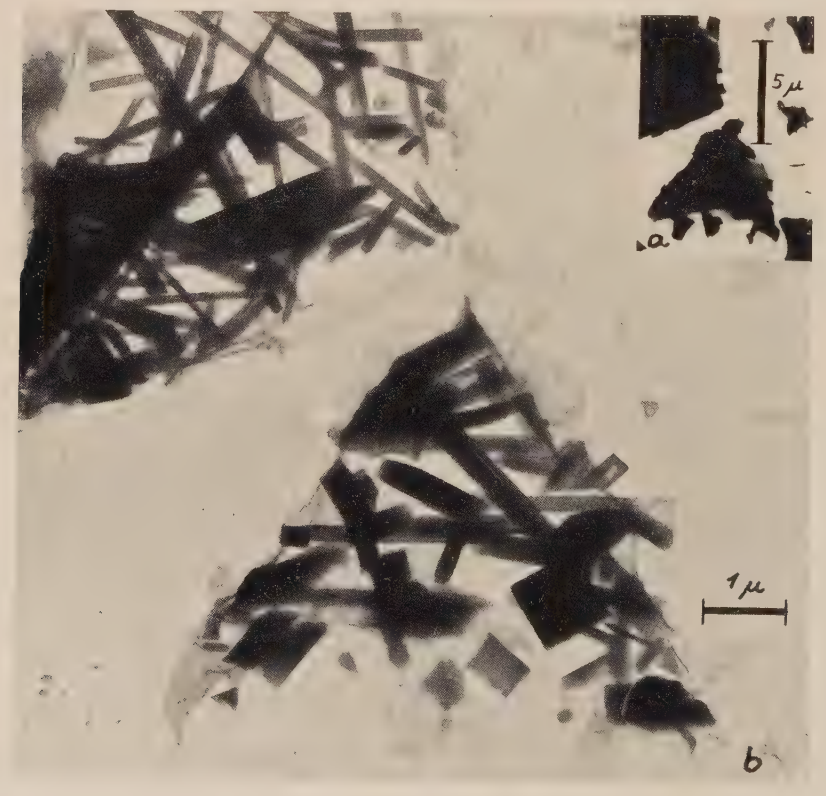


Abb. 4. Mullitleisten aus Porzellanscherben mit Flußsäure isoliert. – a) Objekt unbehandelt
El. Bilder: D 594/56; el. opt.: 1200:1
D 602/56; el. opt.: 5000:1

Abb. 5. Mittelgutkohle „Diergardt" bei 1250°C verascht – a) vor, b) nach Flußsäurebehandlung
El. Bilder: D 3496/55; el. opt.: 1200:1
D 3502/55; el. opt.: 5200:1

zu einer Asche führt, aus der Mullitanteile isoliert werden konnten. Indessen bringt, wie wir uns überzeugen konnten, ein 2 Stunden langes Glühen eines in der Reibschale hergestellten SiO_2 (p. a. *Merck*)/Al_2O_3 (reinst, *Merck*)-Gemisches bei 1280°C noch keine wahrnehmbare Mullitbildung. Wir sehen darin eine Bestätigung, daß der Reaktionsvorgang einer Mullitbildung beim Vorliegen inniger Gemenge feinster SiO_2- und Al_2O_3-Teilchen, wie sie nach dem thermischen Zerfall der Tonmineralien anfallen, bei Anwendung gleich kurzer Brennzeiten, leichter abläuft als bei Verwendung eines von Hand hergestellten Al_2O_3/SiO_2-Gemisches (27, 6). Auch das Glühen eines Gemisches aus *Dorfner*-Kaolin und Tonerde scheint aus einem ähnlichen Grunde unter den gleichen Bedingungen zu keiner eindeutigen Erhöhung der Mullitausbeute geführt zu haben, soweit es aus elektronenmikroskopischen Bildern entnommen werden kann. Die Größe der Teilchen ist auch unverändert geblieben.

Die *Röntgenuntersuchung* und *Elektronenbeugung* hat für sämtliche von uns untersuchten Proben die Anwesenheit von Interferenzlinien ergeben, die der mullitischen Phase zuzuschreiben sind. Die Indizierung der Debyeogramme erfolgte nach *Nahmias* (14) und *Scholze* (15). In Abb. 6 bringen wir Röntgendiagramme synthetischer Mullitproben. Bei dem Objekt aus Abb. 7b haben wir nach Anfertigung des Röntgendiagrammes die Substanz aus dem verwendeten Markröhrchen für die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 7a auf die Objektträgerblende aufgebracht. Die Mullitleisten haben wir hierzu im Pt-Tiegel mit Flußsäure isoliert und wiederholt mit verdünnter Flußsäure nachgewaschen. Gelegentliche auch von uns beobachtete Intensitäts- oder Glanzwinkelunterschiede in den Röntgendiagrammen solcher Produkte könnten nach *Nahmias* (14), *Posnjak* und *Greig* (28) und *Rooksby* und *Partridge* (29) eventuell auf entstehungsbedingte Gitterstörungen zurückgeführt werden. Auch *Gelsdorf* und *Schwiete* (30) haben vor kurzem gezeigt, daß in das unveränderte Mullitgitter 6% Al_2O_3 und unter Aufweitung desselben 3% Fe_2O_3 und 1,5% TiO_2 eingelagert werden können. Eine Verkürzung des Mullitgitters in Richtung der *c*-Achse soll laut *Dietzel* und *Scholze* (31) die B_2O_3-Einlagerung bewirken. Als Begleitmaterial unserer Mullitproben konnte amorphe Kieselsäure ($d = \sim 4{,}1$ Å), Cristobalit ($d = 4{,}1_5$ Å) und in einem Fall Quarz nachgewiesen werden. Während es sich bei der amorphen Kieselsäure und dem Cristobalit um die ausgeschiedene überschüssige Kieselsäure gemäß (1) handelt, waren die Quarzanteile schon in der ungebrannten Tonprobe enthalten. Entsprechend den Debyeogrammen, jedoch durch bevorzugte Teilchenorientierung in Strahlrichtung gelegentlich erschwert, konnten auch Elektronenbeugungsaufnahmen ausgewertet werden. Als Beispiel bringen wir Abb. 7c. Es handelt sich hierbei um die Beugungsaufnahme einer gebrannten Kaolinprobe, wie in Abb. 1b dargestellt.

Das *chemische Verhalten* haben wir in erster Linie an Mullitleisten geprüft, die auf Objektträgerblenden durch Säurebehandlung freigelegt worden waren, wobei wir annehmen, hierbei unter denkbar schonenden Bedingungen vorgegangen zu sein und die Mullitkristalle

in ihrer ursprünglichen Größe und Form vorliegen zu haben. So folgert *Schwiete* (22) auf Grund einer Übereinstimmung der chemischen Analyse der durch Flußsäure in Lösung gebrachten Schamotte-Anteile mit der Schmelzphase (Glasphase), daß bei einer zweistündigen Einwirkungszeit Mullit überhaupt nicht oder nur sehr wenig von 10%iger Flußsäure bei 20°C angegriffen wird.

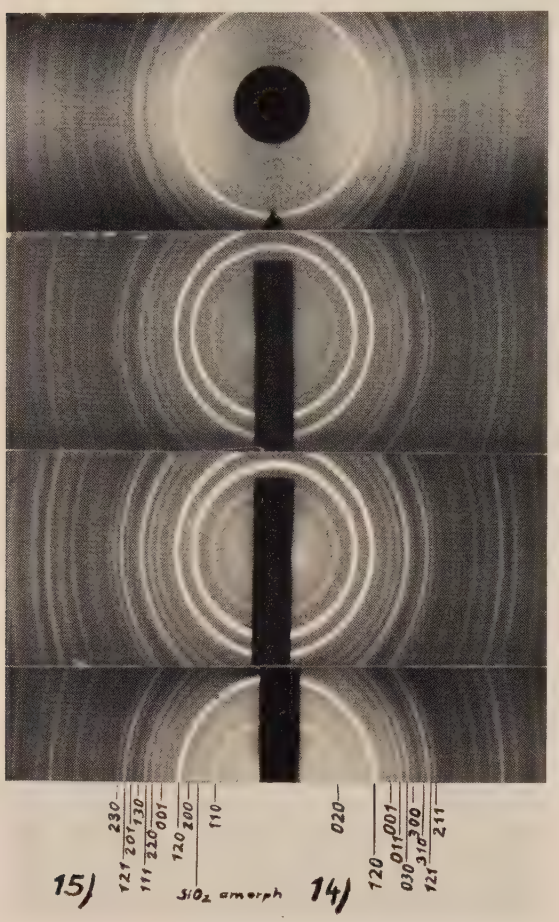


Abb. 6. Röntgendiagramme von synthetischem Mullit mit Beimengungen. CuKα-Strahlung, Radius der Kammer $180/2\,\pi$ mm – a) Mullit und SiO_2 amorph in bei 1260°C veraschter Mittelgutkohle Diergardt – b) Mullit und Tiefcristobalit in bei 1260–1300°C gebranntem Zettlitzer Kaolin – c) Mullit und Tiefcristobalit in bei 1500°C gebranntem Kaolin – d) Mullit und SiO_2 amorph in bei 1140°C unter Einwirkung von Wasserdampf gebranntem Dorfner Kaolin

Eine anschließende Behandlung mit verdünnter Flußsäure in der Petrischale, wie schon beschrieben, ergab für Mullitleisten, wie in Abb. 1b wiedergegeben, erst nach weiteren 85 Minuten Einwirkungszeit im Bild gelegentliche Kontrastaufhellungen an einzelnen Teilchen. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß diese Leisten zum Teil von Flußsäure gelöst wurden. Diese Beobachtung machten wir unabhängig davon, ob die Objekte in Abständen von je 10 Minuten mit Flußsäure behandelt und dazwischen stets im Elektronenmikroskop kontrolliert wurden, oder ob sie ohne Unterbrechung für die angegebene Zeit der Säure ausgesetzt worden waren. Hieraus folgt, daß es bei Mullit nach Säurebehandlung zu keiner gesteigerten chemischen Anfälligkeit kommt. Auf größere Mullitleisten, wie z. B. in Abb. 2b, blieb eine solche nachträgliche Flußsäurebehandlung ohne Einfluß. Als besonders störend machte sich bei diesen Untersuchungen das Aufwachsen von Kohlehäuten auf den Objekten bemerkbar. Es zeigte sich nämlich, daß nach wiederholter Betrachtung ein und desselben Präparates nach erfolgtem chemischem Eingriff sich um die Teilchen ein weißer Saum bzw. Rand ausbildet, ohne daß Objektanteile in Lösung gegangen wären.

Bekanntlich bewirken die Kohlenwasserstoffreste in der Mikroskopröhre während der Bestrahlung ein Aufwachsen von Kohlehäuten auf die Objekte. Wahrscheinlich kommt es außerdem bei jedem Ein- und Ausschleusen zu einer Aktivierung der Objektoberfläche, was zu einer noch stärkeren Kohlenwasserstoffadsorption führen könnte, so daß schließlich Objekte mit einer immer dicker werdenden Kohlehülle resultieren.

Mullitleisten, wie in Abb. 5b dargestellt, konnten von 38%iger Flußsäure gelöst werden, nachdem die mit diesen Leisten präparierten Blenden 3 Stunden bei Zimmertemperatur der Säureeinwirkung ausgesetzt waren. Ohne Einfluß auf unsere Mullitleisten war eine einstündige Behandlung mit einer Flußsäure-Schwefelsäure-Mischung bei Zimmertemperatur. Aus Porzellan isolierte Mullitleisten zeigten nach einer solchen Nachbehandlung gleichfalls keine sichtbaren Veränderungen. Nach Abrauchen der Scherben mit Flußsäure/Schwefelsäure konnten dagegen neben splitterartigen und viereckigen Teilchen nur noch sehr selten Leisten beobachtet werden. Schwefelsäure allein schien in der Wärme Leistenanteile gelegentlich am Rand zu lösen.

Die Behandlung mit 84%iger Phosphorsäure hat zu keinen Veränderungen an größeren Mullitleisten geführt; das Belassen frisch isolierter Mullitleisten für mehrere Stunden in H_2O führte ebenfalls zu keiner Reaktion.

Erst relativ lange Einwirkungszeiten von verdünnter und konzentrierter Flußsäure haben somit zu im Elektronenmikroskop wahrnehmbaren Lösungsvorgängen an feinen und gröberen Mullitleisten geführt.

Bei der Mullitisolierung im Platintiegel haben wir bewußt die unlöslichen Anteile durch wiederholtes Dekantieren von den säurelöslichen Anteilen befreit, um zugleich die Genauigkeit dieses Verfahrens für eine quantitative Anteilsbestimmung überprüfen zu können (32). Zu diesem Zweck haben wir eine gebrannte Tonprobe (etwa 100–200 mg) fein zerkleinert und in einem Platintiegel von etwa 12 ccm Inhalt mit verdünnter Flußsäure $2^1/_2$ Stunden bei 20°C behandelt und dekantiert. Der verbliebene Rückstand wurde dann in einen hohen 100 ccm-Meßzylinder mit destilliertem Wasser übergespült und aufgeschüttelt, anschließend dreimal hintereinander nach dreistündigem Absitzenlassen dekantiert und erneut mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Vor jedem Dekantieren haben wir von der „klaren" Flüssigkeit mit der Platinöse eine Probe aus 20 mm Tiefe entnommen und im Elektronenmikroskop untersucht. Es zeigte sich, daß in sämtlichen Proben noch zahlreiche Mullitleisten enthalten waren. Die Teilchengröße verschob sich dabei mit jedem Dekantieren in das Gebiet relativ feinerer Leisten. In unserem Fall konnten vor dem letzten Dekantieren nur noch Mullitkristalle von 900 Å Länge beobachtet werden, während noch vor dem ersten Dekantieren häufig einige μ lange Teilchen wahrzunehmen waren. Wir sehen in diesem Befund einen Hinweis dafür, daß Isolierungsverfahren, die sich des Dekantierens bedienten, hierdurch falsche

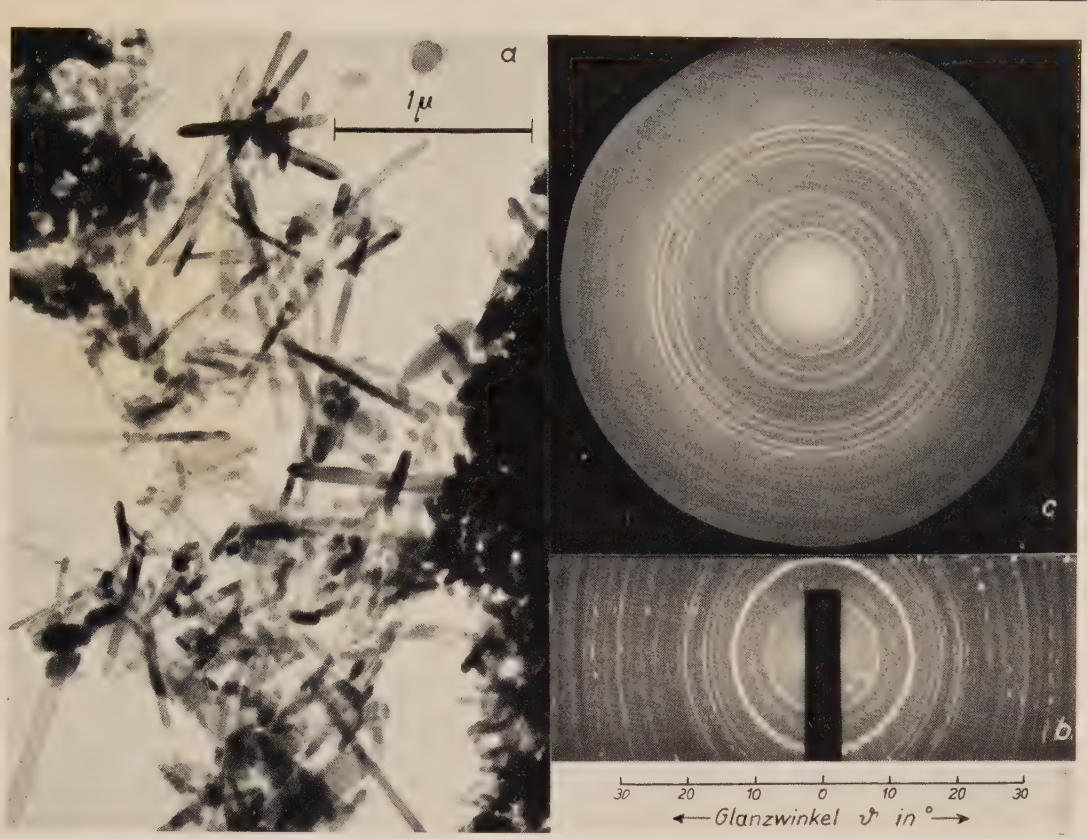


Abb. 7. Synthetischer Mullit – a) aus einer bei 1250°C gebrannten Tonprobe isoliert – b) Röntgendiagramm (Cu Kα-Strahlung) des gleichen Objektes – c) Elektronenbeugungsaufnahme eines bei 1250°C gebrannten Kaolins
El. Bilder: D 1159/56; el. opt.: 5500:1
D 3779/55; 80 kV

Ergebnisse zur Folge haben konnten. Bekanntlich liegen auch die experimentell ermittelten Werte für Mullitanteile in keramischen Produkten nach Schätzungen bis zu 20% unter den errechneten (32). Der Befund gleichfalls älterer Arbeiten (10), daß besonders die feinsten Mullitanteile einer quantitativen Erfassung leichter entgehen, könnte außer in der größeren chemischen Anfälligkeit dieser Teilchen auch hierin eine Erklärung finden.

An Mullitleisten, die aus der bei 1250°C veraschten Mittelgutkohle isoliert wurden, haben wir eine „*Temperung im Elektronenmikroskop*" durchgeführt. Der Beschuß mit intensiveren Elektronenstrahlen bewirkte, wie in Abb. 8 wiedergegeben, einen stetigen Übergang von leistenartigen Gebilden zu Schmelzprodukten.

Die dieser Beobachtung zugrunde liegende Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Materie könnte ihren Ursprung in einer thermischen oder auch ionisierenden Einwirkung seitens der Elektronen haben. Es dürfte somit schwierig sein zu entscheiden, ob diese Objektveränderung allein auf eine thermische Beeinflussung zurückzuführen ist, das heißt, ob dabei auch wirklich die Temperatur von 1810°C (Fp von Mullit) im Elektronenmikroskop erreicht wurde. Hierfür würden die Untersuchungen von *Riecke* (33) sprechen, der mit Hilfe eines Thermoelementes im Elektronenmikroskop bereits Temperaturen bis zu 1500°C gemessen hat.

Das Gerät (Siemens-Übermikroskop 1941), mit welchem diese Versuche ausgeführt wurden, ermöglichte auf Grund der 1:1-Abbildung des Kondensors diese extrem hohen Objektbelastungen. Wegen der alten Bauweise dieses Mikroskops war aber das Anfertigen von Beugungsaufnahmen in einem Arbeitsgang nicht möglich. Aus diesem Grund mußte auf Elektronenbeugungsaufnahmen der einzelnen Zersetzungsprodukte verzichtet werden. Auch würden Verunreinigungen, die sich infolge der sehr intensiven Objektbestrahlung auf der Objektträgerblende niedergeschlagen haben, eine Beugungsaufnahme stark gestört haben.

Temperung im Hochvakuum. An einer Reihe gebrannter bzw. veraschter Proben wurden Temperungsversuche im Hochvakuum durchgeführt mit dem Ziele, ihr Verhalten unter diesen Bedingungen studieren zu können. Unser Hochvakuumofen bestand aus einem Pythagorasrohr, welches an eine Hochvakuumanlage angeschlossen und mit einem Platinofen aufgeheizt werden konnte. Die Probeeinführung wie auch Entnahme erfolgte stets bei kaltem Porzellanrohr.

Ein Gemisch aus gleichen Teilen der bei 1250°C gebrannten *Tonprobe Ha und SiO* wurde bei $< 10^{-3}$Torr 6 Stunden auf ca. 1300°C erhitzt. SiO wie auch im folgenden das metallische Silicium sollten dabei als Reduktions- bzw. Entkieselungsmittel wirken (34). Abb. 9 zeigt ein solches Objekt vor und nach der Behandlung mit warmer NaOH. Es zeigte sich, daß oftmals hierbei leistenartige Einschlüsse freigelegt werden konnten. Dem gegenüber blieb die NaOH-Einwirkung auf eine bei 1250°C ohne SiO-Zusatz geglühte Tonprobe ohne Einfluß. Erst mit Flußsäure konnten auch hier leistenartige Einschlüsse freigelegt werden. Es hat also den

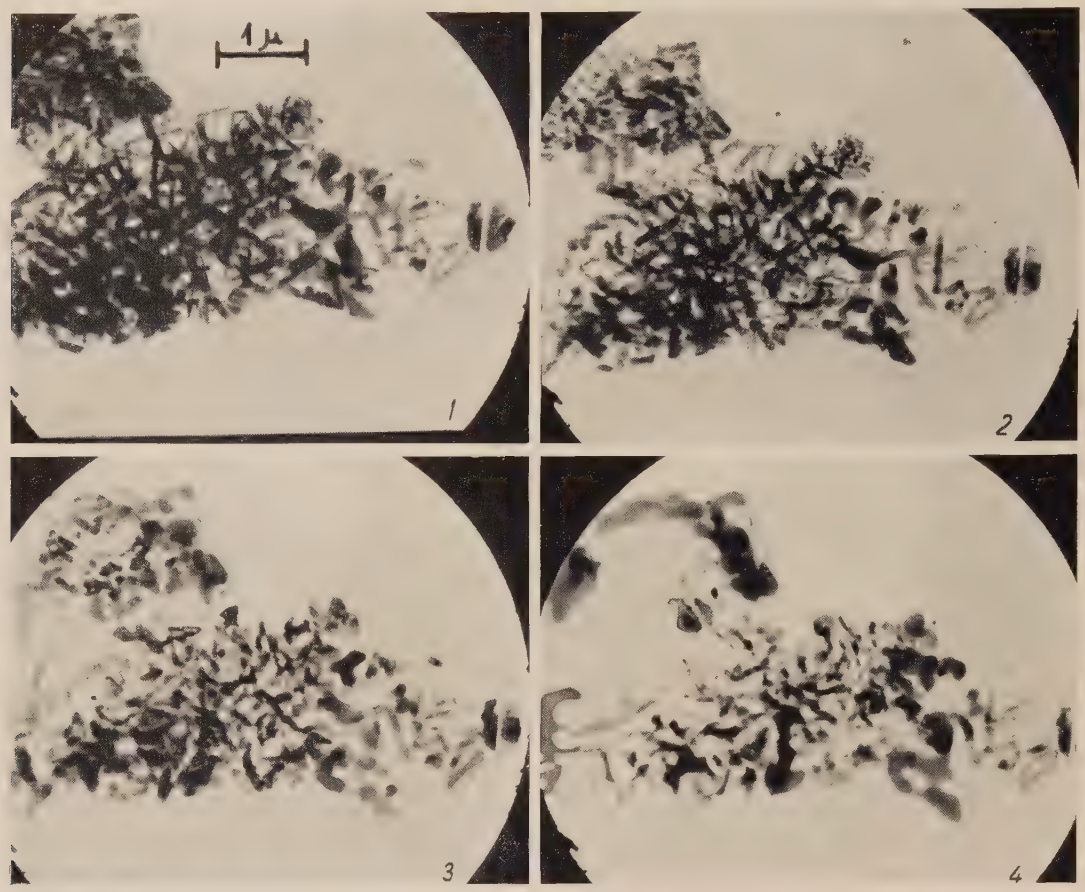


Abb. 8. Mullitleisten auf der Objektträgerblende aus bei 1250°C veraschter Mittelgutkohle mit Flußsäure isoliert. Ab Bild 2 mit intensiven Elektronenstrahlen beschossen
El. Bilder: D 3656/55–3659/55; el. opt.: 13100:1

Anschein, als ob durch diese Art der Behandlung die neben Mullit vorliegende freie Kieselsäure zum Teil in eine laugenlösliche Form übergeführt wurde.

Die Temperung eines Gemisches aus *Tonprobe Ha* und *Silicium* bei besser als 10^{-3} Torr und 1250°C führte größtenteils zu feinteiligen Aluminiumoxyden. Die Behandlung mit konz. NaOH bei 38°C hatte nur gelegentlich, die Einwirkung von Flußsäure bei Zimmertemperatur jedoch oftmals zur Folge, daß leistenartige Einschlüsse freigelegt werden konnten. Eine Temperung der *Mittelgutkohle Diergardt* bei $< 10^{-3}$ Torr und 1250°C hatte zur Folge, daß neben Mullitleisten auch zahlreiche würfelartige Anteile, wahrscheinlich α-Al_2O_3, durch Flußsäure freigelegt werden konnten. Abb. 10. Die Kohleanteile dieser Probe zeigten im Elektronenmikroskop ein ziemlich aufgelockertes Aussehen, welches an das von aktivierter Steinkohle erinnert.

Hydrothermale Versuche. Nach *Ao* (35) soll die Einwirkung von Wasserdampf bei der Mullitsynthese die Ausbeute an Mullit begünstigen, weshalb auch eine hydrothermale Synthese bei feuerfesten Massen empfohlen wurde. Um den Einfluß von Wasserdampf auf unsere Mullitdarstellungsversuche auch studieren zu können, haben wir unter sonst gleichen Bedingungen eine Kaolinprobe mit und ohne Zusätze unter Wasserdampf auf die jeweils angegebenen Temperaturen erhitzt. Durch das Porzellanrohr haben wir Wasserdampf aus einem Fraktionierkolben geleitet.

In Abb. 11 wird die Kaolinprobe *Dorfner* nach einstündigem Glühen bei 1250°C unter Einwirkung von Wasserdampf wiedergegeben. Neben einer relativ größeren Anhäufung leistenartiger Einschlüsse konnten an solchen Objekten gelegentlich auch streifenartig orientierte beobachtet werden. Die gleiche Kaolinprobe, nachdem sie unter Wasserdampf $1^1/_2$ Stunden auf 1140°C erhitzt wurde, läßt in Abb. 12a massendichtere, körnige bis längliche Anteile an den erhalten gebliebenen Plättchen erkennen. Nach der Flußsäurebehandlung sind bei sorgfältiger Beobachtung mit der Lupe in Bild 12b leistenartige Einschlüsse wahrzunehmen. Wird diese Kaolinprobe unter normalen Bedingungen $1^1/_2$ Stunden auf 1140°C erhitzt, so hinterbleiben nach einer Flußsäurebehandlung hingegen lediglich leere Kohlehüllen; das Röntgendiagramm zeigt nur eine schwache Andeutung von Mullitlinien. Es hat also den Anschein, als ob vom Wasserdampf eine mineralisierende Wirkung auf die Mullit-

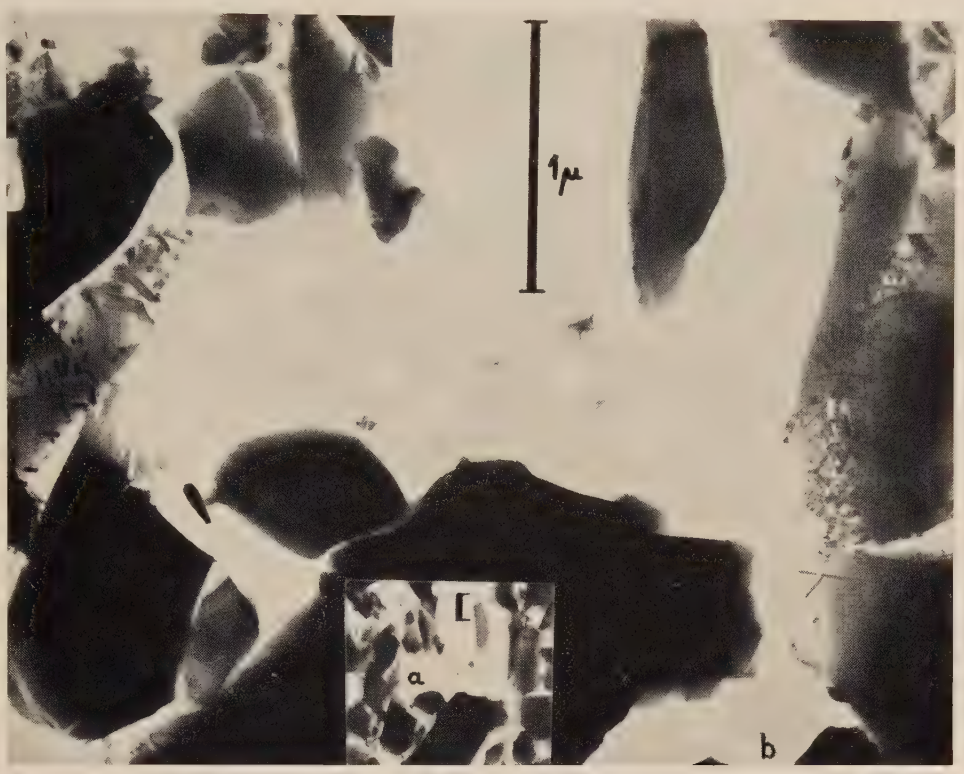


Abb. 9. Freigelegte Mullitleisten aus Tonprobe Ha bei 1250°C gebrannt, dann mit SiO-Zusatz bei $< 10^{-3}$ Torr 6 Std. bei etwa 1300°C getempert; a) vor, – b) nach Behandlung mit warmer NaOH
El. Bilder: D 96/56; el. opt.: 1200:1
D 104/56; el. opt.: 13300:1

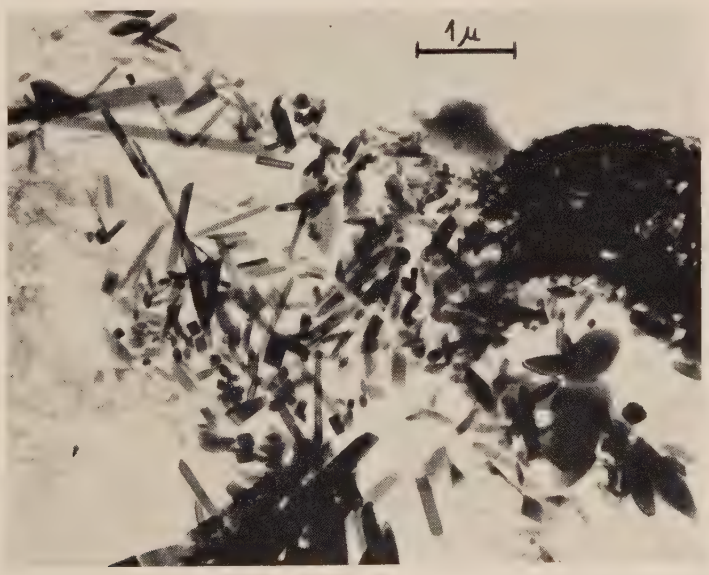


Abb. 10. Mullitleisten aus der im Hochvakuum getemperten Mittelgutkohle Diergardt mit Flußsäure isoliert
El. Bild: D 3707/55; el. opt.: 4800:1

Abb. 11. Dorfner Kaolin 1 Std. unter Einwirkung von Wasserdampf bei 1260°C gebrannt. Streifenartig orientierte Mullitleisten.
El. Bild: D 701/56; el. opt.: 5200:1

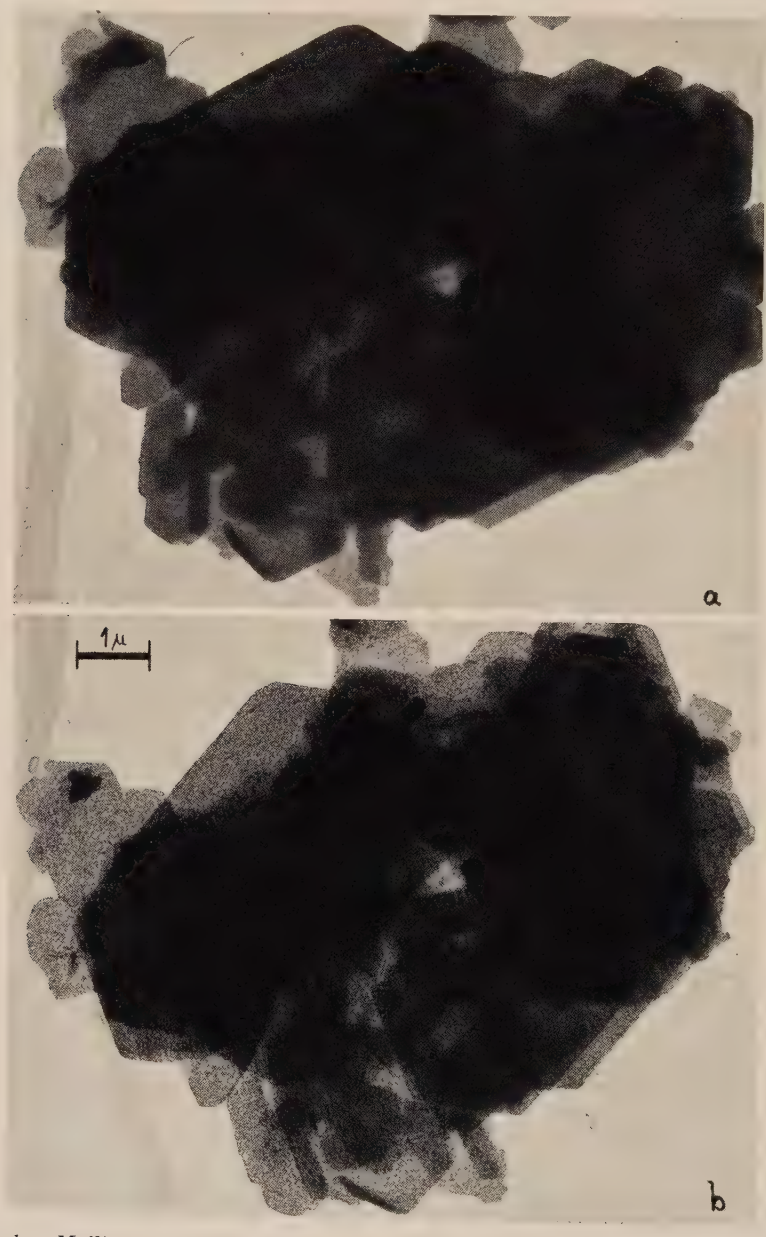


Abb. 12. Synthetischer Mullit – a) Dorfner Kaolin unter Einwirkung von Wasserdampf auf 1140°C erhitzt, mit Kohlehaut überzogen – b) nach einer Flußsäurebehandlung
El. Bilder: D 697/56; el. opt.: 5100:1
D 708/56; el. opt.: 4900:1

Abb. 13. Mullitleisten aus bei 1250°C unter Einwirkung von Wasserdampf veraschter Mittelgutkohle
a) vor, b) nach Flußsäurebehandlung
El. Bilder: D 801/56; el. opt.: 4700:1
D 805/56; el. opt.: 4700:1

bildung ausgegangen wäre. (Vgl. auch das Röntgendiagramm in Abb. 6d). Beide Proben zeichnen sich ferner dadurch aus, daß ihre Anteile, wie in Abb. 12a, nach dem Verglühen die Gestalt sechseckiger Plättchen beibehalten haben. Diese Zersetzungsprodukte stellen somit die bereits von *Eitel* (17) beschriebenen Pseudomorphosen dar.

Eine unter ähnlichen hydrothermalen Bedingungen veraschte Mittelgutkohle zeigen wir in Abb. 13. Auch hier hatte eine nachträgliche Flußsäurebehandlung die Freilegung besonders zahlreicher leistenartiger Einschlüsse zur Folge.

Mullitvorkommen in Industrieflugaschen

Meldau und *Stach* (36) konnten mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen wahrscheinlich machen, daß in manchen Industriestauben Mullitkristalle enthalten sind. Ein eindeutiger Nachweis dieser Kristalle mit Hilfe lichtmikroskopischer Methoden war jedoch nicht möglich. In Zusammenarbeit mit dem Steinkohlenbergbauverein ist es uns indessen gelungen, in Staubansätzen einiger Kraftanlagen leistenartige Gebilde nachzuweisen (37). In Abb. 14 bringen wir einen solchen Kesselansatz vor und nach einer Behandlung mit Flußsäure. Wie ersichtlich bleiben nach Entfernen der in Flußsäure löslichen Bestandteile Haufwerke von Leisten zurück. Im Röntgendiagramm sowie in Elektronenbeugungsaufnahmen war es in diesem Fall möglich, Mullit nachzuweisen. Wir glauben deshalb, daß es sich bei diesen leistenartigen Teilchen größtenteils um die bereits von *Meldau* vermuteten Mulliteinschlüsse handelt. Daß es in solchen Kraftanlagen zu Mullitbildung kommen kann, erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Verbrennung der Kohle die begleitenden mineralischen Verunreinigungen Bedingungen vorfinden, die oftmals geeignet sein können, dieses Aluminiumsilikat entstehen zu lassen.

Im Gegensatz zu der praktischen Bedeutung des Mullitvorkommens in Porzellan und gesinterten kera-

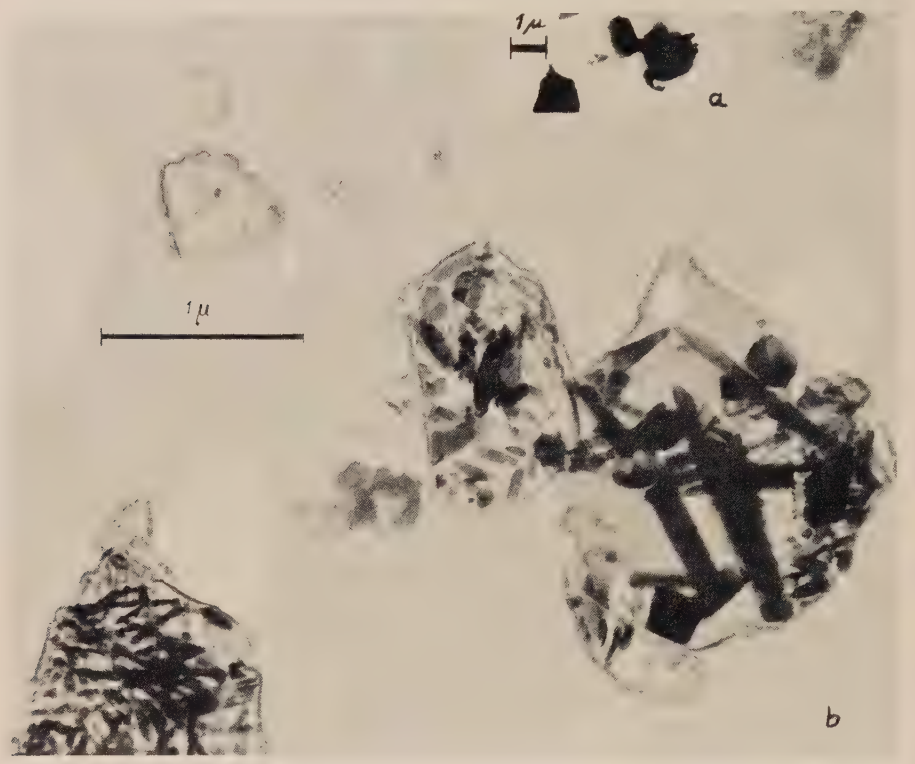


Abb. 14. Mullitleisten aus dem Staubansatz einer Kraftanlage isoliert – a) vor, b) nach Behandlung mit Flußsäure
El. Bilder: 1306/55; el. opt.: 1300:1
1318/55; el. opt.: 15000:1

mischen Massen scheint es, als ob diese Leisteneinschlüsse einen störenden Faktor im Betrieb der Kesselhäuser darstellen. Es wäre nämlich möglich, daß diese Leisten bei den Rohransätzen die Rolle eines Trägergerüstes spielen und dazu beitragen, daß kleine Staub- bzw. Ansatzteilchen zusammenwachsen. Auch könnten dadurch die Rohransätze, ähnlich wie der Verputz an der Zimmerdecke, durch den Rohrbelag an Halt und Festigkeit gewinnen. Zu einer ähnlichen Beobachtung gelangten wir auch bei der Untersuchung eines Staubes aus den Abgasen eines geschlossenen, brennenden Ferrosiliciumofens (38). Dort bewirkten feine Fasern aus Kieselsäure, daß der Staub in schwer aufteilbaren Fetzen anfiel. In jüngster Zeit konnten wir auch in den Abgasen eines Kraftwerkes mit Kohlenstaubfeuerung ähnlich feine Kieselsäurefasern nachweisen (39).

Unterbindung der Mullitbildung

Laut *Kraner* (40) haben Zusätze von Natriumoxyd, Lithiumoxyd und Calciumoxyd (30) zu geschmolzenen Mullitsteinen zur Folge, daß anstelle des Mullit Korund und Glas anfällt. Es erschien uns u.a. auch aus technischen Gründen interessant, den Einfluß von Calciumoxyd auf die Mullitsynthese auch mit Hilfe des Elektronenmikroskops zu verfolgen. Als Untersuchungsmaterial haben wir eine stark mineralhaltige Kohle (Abb. 15) gewählt, von der wir wußten, daß nach ihrer Veraschung, entsprechend Abb. 5, aus dem Rückstand Mullitanteile isoliert werden können. Dieser Kohle haben wir in bestimmten Verhältnissen CaO (als $CaCO_3$) zugemischt und anschließend stets bei 1250 °C die Veraschung durchgeführt. Unsere Versuche haben dabei ergeben, daß eine Zugabe von ungefähr 10% CaO, auf das gesamte Gewicht der Kohle berechnet, unter Zugrundelegung eines Aschegehaltes von 30% ausreicht, um die Mullitbildung zu unterbinden. Im Elektronenmikroskop konnten, wie z. B. aus Abb. 16 ersichtlich, nach einer Flußsäurebehandlung keine Leisten mehr angetroffen werden. (Dieses Objekt konnte aber gelegentlich auch Leisteneinschlüsse aufweisen.)

An Hand von Röntgendiagrammen konnten *Gelsdorf* und *Schwiete* (30) zeigen, daß ein Zusatz von 7,85% CaO zu synthetischem Mullit nach 8 Stunden Glühen bei 1450 °C eine deutliche Zerstörung des Mullitgitters zur Folge hat. Gemäß (II) bildet sich dabei Anorthit und Korund.

$$3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + CaO \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3\,. \quad [2]$$

Unter Zugrundelegung des Phasengleichgewichtes sind 11,5% CaO notwendig, um das Mullitgitter vollständig zu zerstören.

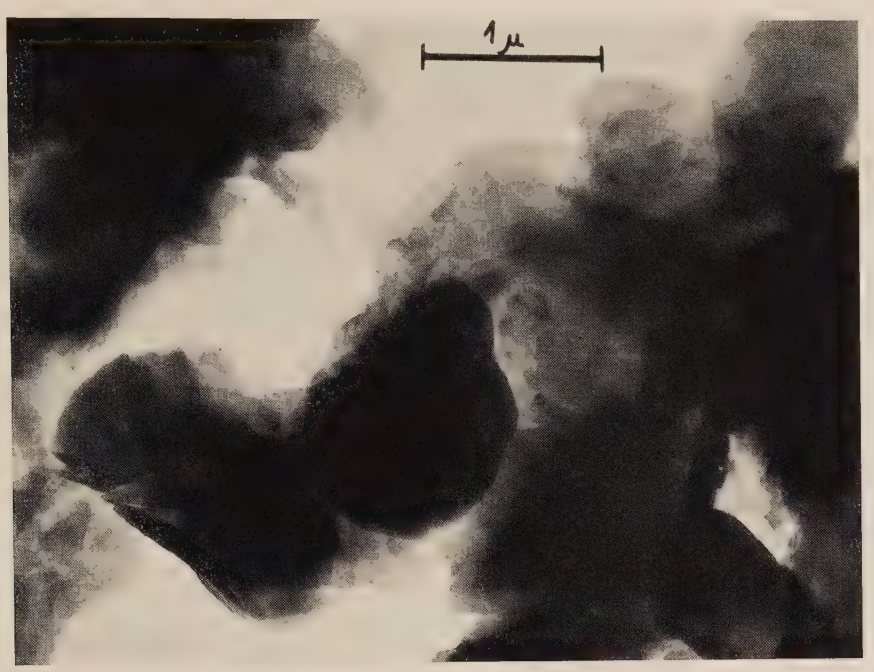


Abb. 15. Mittelgutkohle I „Diergardt"
El. Bild: D 2899/55; el. opt.: 13400:1

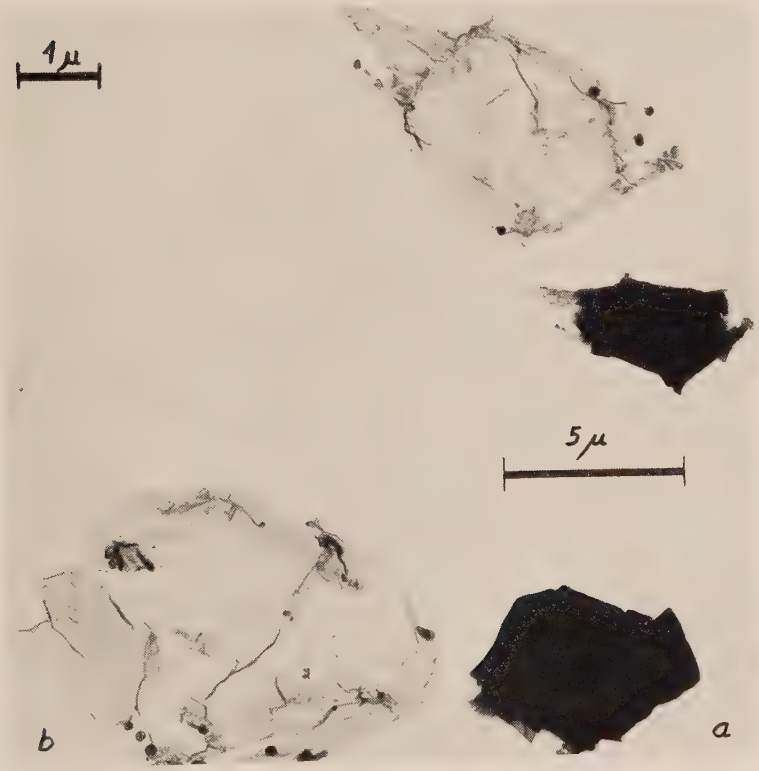


Abb. 16. Veraschungsrückstand der Mittelgutkohle + 7% CaO – a) vor, – b) nach Flußsäureeinwirkung
El. Bilder: D 3516/55; el. opt.: 4900:1
D 3521/55; el. opt.: 4700:1

Abb. 17. Sillimanit mit Flußsäure behandelt
El. Bild: D 595/56; el. opt: 4600:1

Vergleichende Betrachtungen an Mullit und Sillimanit

In Anbetracht der Übereinstimmung der Röntgendiagramme sowie einig r optischer Eigenschaften von Mullit und Sillimanit erschien es wünschenswert, mit Hilfe des Elektronenmikroskopes zu versuchen, diese beiden Mineralien zu unterscheiden. Hierfür stand uns ein Sillimanit von Khase Hills, Assam-Indien (Firma Krantz) zur Verfügung. Die Probe wurde fein gepulvert, in Alkohol aufgeschlämmt und anschließend auf befilmte Objektträgerblenden aufgetragen. Im elektronenmikroskopischen Bild, Abb. 17, sind zahlreiche flache und splitterartige Bruchstücke von unterschiedlicher Breite und Länge zu erkennen. Vereinzelt konnten auch leistenartige Anteile von einigen μ Länge beobachtet werden.

Eine Temperung dieses Objektes bei 1300°C hat zu keinen merklichen Unterschieden im elektronenmikroskopischen Bild geführt. Dieser Befund steht im Einklang mit Ergebnissen von *Scholze* und *Wondratschek* (41), die zeigen konnten, daß erst eine Temperung zwischen 1400 und 1480°C eine teilweise Umwandlung in Mullit bewirkt.

Es fällt auf, daß der hier untersuchte Sillimanit kompaktere und größere Anteile als unsere Mullitproben aufweist. Trotzdem dürfte es im Augenblick verfrüht sein, hieraus auf irgendwelche Unterschiede im Aussehen dieser Aluminiumsilikate zu schließen. Zu diesem Zweck müßten weitere Sillimanitproben verschiedener Herkunft untersucht werden.

Herrn Prof. *B. von Borries*, dem verstorbenen Direktor dieses Institutes, verdanke ich eine wesentliche Förderung dieser Arbeit.

Herrn Doz. Dr. *O. E. Radczewski* und Herrn Priv.-Doz. Dr. *F. Lenz*, Technische Hochschule Aachen, danke ich für wertvolle Diskussionen.

Fräulein *M. Widuch* danke ich für ihre Mitarbeit.

Zusammenfassung

An einer Anzahl synthetischer Mullitpräparate wurden morphologische Untersuchungen durchgeführt. Es konnte dabei auch mit Hilfe des Elektronenmikroskopes gezeigt werden, daß Größe und Gleichmäßigkeit der Gestalt von Mullitleisten von der Zusammensetzung des gebrannten Ausgangsmaterials abhängt. Reine Kaoline führen stets zu kleineren, weniger gut ausgebildeten Mullitleisten, wohingegen Tone, ebenso eine mineralhaltige Kohle nach dem Brennvorgang stets sehr zahlreiche große, schön ausgebildete Mullitleisten hinterlassen.

Die röntgenographische Untersuchung sowie die Elektronenbeugungsaufnahmen haben ergeben, daß die untersuchten leistenartigen Teilchen zum größten Teil der mullitischen Phase angehören.

Kleinere wie auch größere Mullitanteile scheinen nach längerer Einwirkung von verdünnter und konzentrierter Flußsäure in Lösung zu gehen.

Möglicherweise bestand in älteren Arbeiten bei der Anteilsbestimmung von Mullit in Porzellanen und keramischen Produkten eine Fehlerquelle darin, daß nicht unerhebliche Mullitmengen nach ihrer Isolierung mit dem Waschwasser verworfen wurden.

Die Exposition einer Kaolinprobe unter Einwirkung von Wasserdampf bei 1140°C führte bei Beibehaltung der plättchenartigen Gestalt zur Mullitbildung, während der gleiche Brennvorgang ohne Einwirkung von Wasserdampf im elektronenmikroskopischen Bild keine Mullitanteile ergab.

Als ein weiteres Mullitvorkommen werden Industriestaube beschrieben.

Die Unterbindung einer Mullitbildung mit Hilfe von Calciumoxyd-Zusätzen konnte im elektronenmikroskopischen Bild verfolgt werden.

Vergleichende Betrachtungen an Mullit und Sillimanit haben zu keinen eindeutigen unterschiedlichen Befunden geführt.

Schrifttum

1) *Bowen, N. L.* und *J. W. Greig*, J. Am. Ceram. Soc. **7**, 238 (1924).

2) *Bowen, N. L., J. W. Greig* und *E. G. Zies*, J. Wash. Ac. Sc. **14**, 183 (1924).

3) *Tscheischwili, L., W. Büssem* und *W. Weyl*, Ber. DKG **20**, 249 (1939).

4) *Roy, R., D. M. Roy* und *E. E. Francis*, J. Am. Ceram. Soc. **38**, 198 (1955).

5) *Saalfeld, H.*, Neues Jb. Mineral. Mh. 207 (1955).

6) *Letort, Y.*, Ber. DKG **29**, 283 (1952).

7) Vgl. *Eitel, W.*, Phys. Chem. d. Silikate (Leipzig 1941); Phys. Chem. of the Silicates (Chicago 1954).

8) *Rieke, R.*, Ber. DKG **5**, 177 (1925).

9) *Miehr, M.*, Ber. DKG **9**, 339 (1928).

10) *McVay, T. N.*, J. Am. Ceram. Soc. **10**, 62 (1927).

11) *Wyckoff, R. W. G., J. W. Greig* und *N. L. Bowen*, Am. J. Sci. **11**, 459 (1926).

12) *Mark, H.* und *P. Rosbaud*, N. Jb. Mineral. B. **54**, 127 (1926).

13) *Taylor, W. H.*, Z. f. Krist. **68**, 503 (1928); vgl. auch *B. E. Warren*, J. Am. Ceram. Soc. **16**, 414 (1933).

14) *Nahmias, M. E.*, Z. Krist. **85**, 355 (1933).

15) *Scholze, H.*, Ber. DKG **32**, 381 (1955).

16) *Eitel, W.*, Ber. DKG **24**, 37 (1943).

17) *Eitel, W.* und *H. Kedesdy*, Abh. Preuß. Ak. d. Wiss. 1943, Math.-Naturwiss. Kl. Nr. 5, S. 37.

18) Vgl. *Richardson, H. M.* und *F. G. Wilde*, Trans. Brit. Ceram. Soc. **51**, 387 (1952).

19) *Comeforo, J. E., R. B. Fischer* und *W. F. Bradley*, J. Am. Ceram. Soc. **31**, 254 (1948).

20) *Budnikow, P. P.* und *W. Ss. Fadejewa*, Ogneupory **17**, 228 (1952).

21) *Pfisterer, H.*, Ber. DKG **30**, 216 (1953).

22) *Bosse, A. K., H. Müller-Hesse* u. *H. E. Schwiete*, Arch. Eisenhüttenwesen **27**, 665 (1956).

23) *König, H.* und *G. Helwig*, Z. Phys. **129**, 491 (1951).

24) *Rieke, R.* und *W. Schade*, Ber. DKG **11**, 427 (1930).

25) *Borries, B. v.* und *E. Ruska*, Naturwiss. **28**, 366 (1940); vgl. a. *König, H.*, Ergeb. Exakt. Naturwiss. **27**, 232 (1953).

26) Durch Veränderung des Einfallwinkels des Elektronenstrahls konnten diese Streifen zum Wandern gebracht werden.

27) Vgl. l. c. 17 und *Radczewski, O. E.*, Tonind. Z. und Keram. Rundschau **77**, 43 (1953); hierzu auch *C. H. Horte* und *J. Wiegmann*, Naturwiss. **43**, 9 (1956); *J. Wiegmann* und *C. H. Horte*, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 268 (1956).

28) *Posnjak, E.* und *J. W. Greig*, J. Am. Ceram. Soc. **16**, 569 (1933).

29) *Rooksby, H. P.* und *J. H. Partridge*, J. Soc. Glass Technol. **23**, 338 (1939).

30) *Gelsdorf, G.* und *H. E. Schwiete*, Dtsch. Miner. Ges. 23. 8.–3. 9. 1955, Aachen; vgl. a. l. c. 22); Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 807 (1956).

31) *Dietzel, A.* und *H. Scholze*, Glastechn. Ber. **27**, 47 (1955).

32) Vgl. *Rieke, R.* und *W. Schade*, Ber. DKG **11**, 429 (1930).

33) *Riecke, W. D.*, Phys. Verh. **6**, 20 (1955).

34) *Zintl, E.*, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 1 (1940).

35) *Ao, T.*, J. Soc. Chem. Ind. Jap. **36**, 546 B (1933).

36) *Meldau, R.* und *E. Stach*, Z. wiss. Mikroskop. **53**, 369 (1936).

37) Vgl. in *v. Borries, B.*, Glückauf **91**, 1273 (1955).

38) *Nemetschek, Th.* und *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **8** b, 410 (1953).

39) Diese Untersuchungen werden gemeinsam mit dem Steinkohlenbergbauverein und der STEAG-Essen fortgesetzt.

40) *Kraner, H. M.*, J. Am. Ceram. Soc. **21**, 360 (1938).

41) *Scholze, H.* und *H. Wondratschek*, Ber. DKG **33**, 257 (1956) (dort ältere Literatur).

From the University of Granada (Spain)

Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems

II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification

*By D. M. C. MacEwan**)

With 5 figures and 3 tables

(Received May 21, 1957)

I. Introduction

In the first paper in this series (1), a method was described for calculating the nature of an interstratified mixture, given the X-ray diffraction diagram. The reverse problem is also of interest; namely, to calculate the type of diffraction to be expected from a given mixture. The solution of this problem enables us to prepare a series of curves illustrative of diffraction diagrams for particular cases. Comparison of observed diagrams with such curves often is the readiest means of interpretation.

*) Present adress: 19 Windsor Street, Dundee, Scotland (Great Britain).

There is another reason for interest in the reverse problem. The "direct" Fourier transform method involves certain approximations, and it is not readily applicable to cases where layers having different structure factors are mixed, e. g. mica and chlorite. It will be shown that the reverse calculation, using Fourier transform methods, can be exact, even in the last mentioned case.

The problem has already been solved by other methods. The fundamental contribution is due to *Hendricks* and *Teller* (2), and formulae derived by these authors have been applied by *Brown and MacEwan* (3), who have calculated a series of curves for particular cases; *Méring* (4, 5) has also given explicit formulae for a variety of cases.

However, the formulae for particles of finite size tend to be complicated. To the author's knowledge, no *detailed* calculations of scattering covering a wide range of cases have been made using them. *Méring* (5) has given some interesting curves calculated from his formulae showing the effects of particle size, degree of disorder, and differences in structure factor, for a 10—14 Å mixture in equal parts, and covering a limited range of reciprocal spacings ($2 \sin \vartheta/\lambda$).

The present method is based on direct calculation of the one-dimensional Fourier transform, and therefore it does not lead to a single compact formula, by substitution in which the diffraction effects can be calculated; none the less, it is in many ways simpler to apply, and more versatile than the other methods. It is readily applicable to the case of crystals of small size, in fact the smaller they are the easier it is, and even to the case where there is a distribution of sizes. In constrast to the other methods, this one does not involve the assumption that the crystals have a certain size, but rather that they contain a certain number of elementary layers, N. This assumption is in reality less artificial than that of a definite size.

In this paper, reference will frequently be made to the first paper in the series (1). Attention is therefore drawn to the appendix to this paper, where certain errors in the first paper are listed.

2. Principle of the method

It can be shown [see for example ref. (1)] that the intensity of a basal reflexion from an assemblage of similar parallel layers is given by

$$\frac{\bar{I}_l}{\Xi |F_l|^2 N} = \frac{2}{a} \int_0^\infty \omega(R) \cos \mu R \, dR \qquad [1]$$

where $\bar{I}_l$ = measured intensity[1]); Ξ = geometrical factor; F_l = layer structure factor; N = no. of layers per crystallite; a = thickness of a crystallite; $\omega(R)$ = distribution function of interlayer distances; $\mu = 4\pi \sin \theta/\lambda$; R = interlayer distance.

Now, in the case where only certain discrete spacings can occur, the continuous function $\omega(R)$ may be accurately replaced by the discrete values $\sigma(R_n)$, where σ represents the total probability of the occurrence of the given spacing R_n. This can readily be calculated, knowing the probability coefficients p_r and p_{rs}, and the number of layers, N, in the crystallites[2]). The above integral is thus accurately replaced by the finite series:

$$\frac{\bar{I}_l}{\Xi |F_l|^2 N} = \frac{2}{a} \sum_n \sigma(R_n) \cos 2\pi r^* R_n \, . \qquad [2]$$

This series may be used to calculate $\bar{I}_l$ as a function of r^*. It will be referred to below as the "mixing function", and denoted by Φ (r^*).

The procedure is as follows. We set up a list of all the possible layer separations. If—to take a simple example—$N = 4$, and 2 spacings, A and B, are present, these are A, B, AA, AB, BB, AAA, AAB, ABB, BBB. We then calculate the spacing corresponding to each, and the total probability. We then make a list of spacings and total probabilities in order (there may be some overlapping, e. g. if A = 10, B = 15, then $d_{AAA} = d_{BB}$). These are the values of R_n and σ, to be used in the above formula.

This procedure is very simple for small values of N (say < 10). It is rather unwieldy as N gets large, when it will be easier to use *Méring*'s formulae (5). But in any case, for $N > 15$, the *Hendricks-Teller* formula (corresponding to $N = \infty$) may be used without serious error.

The present method has the following advantages. 1. For small values of N, it is much simpler to calculate than *Méring*'s formulae (5). 2. It may easily be adapted to take account of any distribution of particle sizes. 3. It can equally easily be applied to systems of three or more components, and those having any arbitrary degree of randomness.

Fig. 1 shows calculated curves of Φ for three different particle sizes, for the case A = 10 Å, B = 14 Å,

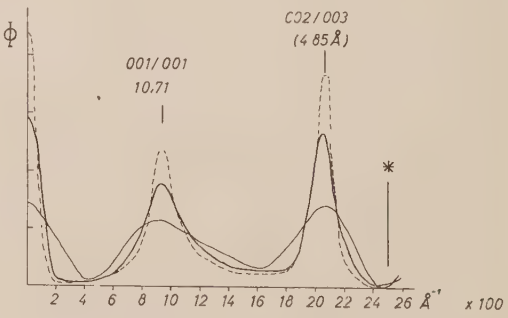


Fig. 1. "Mixing function" Φ calculated by this method, for the case A = 10 Å, B = 14 Å, $p_A = 0{\cdot}7$, $p_B = 0{\cdot}3$, $p_{AA} = 0{\cdot}7$, and for three different particle sizes. The figures attached to each curve indicate the number of elementary layers in the crystallite

[1]) In [1] $\bar{I}_l$ was defined as to include the factor $1/\Xi$.

[2]) For definitions of all these symbols, see (1).

$p_A = 0{\cdot}7$, $p_B = 0{\cdot}3$, $p_{AA} = 0{\cdot}7$; i. e., a random mixture of 10/14 Å layers in proportions 7:3. As would be expected, the peaks become sharper, and central scattering is reduced in extent, as the particle size increases. As has been pointed out by *Méring* (5), the central scatter is a combined effect of disorder, and particle size.

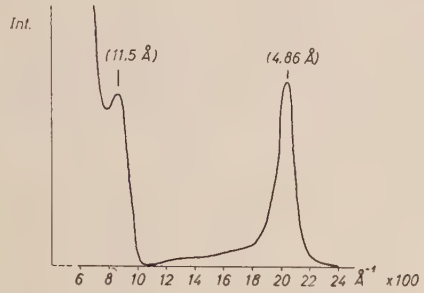


Fig. 2. Total intensity curve deduced from curve 6 of Fig. 1 by multiplying by $|F|^2 \Xi$

Fig. 2 shows the total intensity curve for 6-layer particles, derived by multiplying the corresponding curve in Fig. 1 by $|F|^2 \Xi$. It shows peaks at 11·5 Å and 4·86 Å. The corresponding peak positions derived from the *Hendricks-Teller* formula for infinite crystallites (2) are 11·4 and 4·86 Å. These figures suggest that the agreement between the two methods is good, and that (as is also shown directly in Fig. 1), particle size has little influence on peak position. The big shift in the position of the 001/001 peak as a result of introducing the factor $|F_l|^2 \Xi$ should however be noted.

It is hoped to present a more extensive series of comparisons of this method with others, in a subsequent paper.

3. Method of calculation

Let us suppose that there are m different spacings, defined by their frequencies p_r, and by the "sequential probability coefficients" p_{rs} (the probability that type s follows type r, moving in an arbitrary, but defined direction). We assume these to obey the consistency relations (1).

$$\Sigma_r p_r = 1; \quad \Sigma_s p_{rs} = 1; \quad \Sigma_r p_s p_{rs} = p_s . \qquad [3]$$

The coefficient of any particular term n, corresponding to the interlayer distance R_n, in the series (2) is the relative frequency of occurrence of the corresponding spacing. We will represent it by σ_n. The spacing R_n is a sum of certain elementary spacings. Say it is

$$\Sigma_r Q_r^n d_r = R_n , \qquad [4]$$

where d_r = an elementary spacing; Q_r^n = number of times d_r occurs in R_n. (It may happen that, "by accident", a given spacing R_n can be formed by more than one combination of elementary spacings, these not being more permutations —e. g. the example given in the introduction. It is convenient to regard these as separate cases, having separate indices n.)

In the most general case, the calculation of the coefficients σ_n, though not really difficult, is difficult to systematise. To begin with, we will suppose that the crystals are infinite in extent, and we denote by $\sigma_n^{(\infty)}$ the coefficients corresponding to this case.

Then, if we can calculate $\sigma_n^{(\infty)}$, the corresponding coefficient for the finite crystallites consisting of N layers can easily be calculated. It is

$$\begin{aligned} \sigma_n^{(N)} &= \frac{1}{N}(N - \nu_n)\sigma_n^{(\infty)} \quad (\nu_n \leqq N) , \\ &= 0 \qquad\qquad\qquad\quad (\nu_n > N) , \end{aligned} \qquad [5]$$

where ν_n is the number of layers necessary to form the spacing R_n, i. e.

$$\nu_n = \Sigma_r Q_r^n . \qquad [6]$$

The origin of the coefficient $(1/N)(N - \nu_n)$, which we shall call the "weight" corresponding to the term n, is that, with finite crystallites, the probability of finding the spacing is reduced by end-effects. To take a concrete example, suppose there are 5 lamellae in each crystallite. A single interlamellar spacing can occur in 4 different positions. A double one (a combination of two spacings) can, however, occur in only 3 positions, a triple one in 2. Finally, a combination of 4 interlamellar spacings can only occur in one position, i. e. it must occupy an entire crystallite, and a combination of 5 or more spacings cannot occur at all (fig. 3).

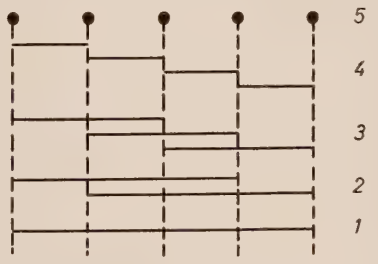


Fig. 3. Illustrating frequency of occurrence of interlayer distances in a five-layer crystallite

Thus, *in relation to the number of layers*, a given single spacing will only be found 4/5ths. as frequently in an assemblage of 5-layer crystallites as in an infinite one; a double spacing 3/5ths. as frequently, and so on. Hence, by generalisation, we obtain the coefficient $(1/N)(N - \nu_n)$. Since, in

general, we are only interested in relative values, we may omit the constant factor $1/N$.

Now let us return to the calculation of $\sigma_n^{(\infty)}$. This can always be expressed in a simple form in the case of a "completely random" structure, in which $p_{rs} = p_s$ for all r, because it is simply the corresponding term in the expansion of the polynomial $(\Sigma_r p_r)^{\nu_n}$, i. e. it is the term which contains the factor $\Pi_r {p_r}^{Q_r n}$.

To take a concrete example, if there are only two spacings A, B, the probability term corresponding to the spacing A^6B^3 is the term with ${p_A}^6 {p_B}^3$ in the expansion of $(p_A + p_B)^9$, i. e. it is $84 {p_A}^6 {p_B}^3$. The reason is that the coefficient of this term is just the number of different ways in which 6 things of one kind and 3 of another may be put together in order, i. e. ${}^9C_6$.

The probability coefficient in the general case is found to be

$$\frac{\nu_n!}{\Sigma_r (Q_r n!)} \Pi_r {p_r}^{Q_r n} . \qquad [7]$$

This rather forbidden-looking formula is in fact very easily calculated in those cases which are of practical interest, where the number of terms (i. e. the number of different interlayer spacings) is only two or three.

When the conditions (3) are not satisfied, i. e. where the sequence is not "completely random", it is best to calculate each term from first principles. Each possible sequence of layers is enumerated. For a two component A/B mixture, for example, such a term as A^2B^3 is composed of the following separate terms:

(1) AABBB	Probability	$p_A p_{AA} p_{AB} {p_{BB}}^2$
(2) ABABB	,,	$p_A p_{AB} p_{BA} p_{AB} p_{BB}$
(3) BAABB	,,	$p_B p_{BA} p_{AA} p_{AB} p_{BB}$
(4) BABBA	,,	$p_B p_{BA} p_{AB} p_{BB} p_{AB}$
(5) BABAB	,,	$p_B p_{BA} p_{AB} p_{BA} p_{AB}$
(6) ABBBA	,,	$p_A p_{AB} {p_{BB}}^2 p_{BA}$

and four further terms made by reversing (1), (2), (3) and (4), for which the probability factors are the same as for these.

The total number of terms can be calculated as before; in this case, it is ${}^5C_3 = 10$. This serves as a check that all terms have been accounted for.

Not all the terms need be calculated in any particular case, since the higher-order terms get progressively smaller, and eventually become negligible (if N is fairly large; if N is small, of course, the terms can all be easily calculated). Taking advantage of this diminution of the high-order terms, it is perfectly possible to calculate the series for $N = \infty$, though the *Hendricks-Teller* method is likely to be briefer in this case.

There is also a constant zero term, σ_0, corresponding to the fact that each layer is at zero distance from itself. This term is simply equal to $^1/_2$, or to $N/2$, if the coefficients are not divided by the factor $1/N$. Thus finally we get the series

$$N D(r^*) = N/2 + \Sigma_n (N - \nu_n) \sigma_n^{(\infty)} \cos 2\pi r^* R_n . \qquad [8]$$

For the actual calculation, it may be desirable to multiply each of the coefficients by a constant factor, so as to obtain convenient values. The calculation can be carried out by the aid of the special scale described by the author (1), which gives quite adequate accuracy.

In practice, $D(r^*)$ is only calculated at certain discrete values of r^*, given by

$$r^* = m\varepsilon ,$$

say, where ε is a small constant value, and m an integer. A convenient value for ε would be 0·01 Å^{-1}. The variable r^* is then conveniently expressed in hundredths of an Å^{-1}, so that $\varepsilon = 1$ (using these units). Further, $2r^*R_n$ is most conveniently expressed in degrees, for calculation. The series then become

$$D(m) = \frac{N}{2} + \sum_{1n}^{N-1} (N - \nu_n) \sigma_n^{(\infty)} \cos (3 \cdot 6\, m R_n)^0 . \qquad 9$$

(R_n in Å, m in 1/100ths. of an Å^{-1}).

4. A practical example of the calculation

Table 1 shows the preliminary calculations for the case where A = 10 Å, B = 15 Å, $p_A = p_B = p_{AA} = p_{AB} = p_{BA} = p_{BB} = 0{\cdot}5$, $N = 4$; i. e. a completely random mixture in equal proportions, with 4 layers per crystallite.

The final tabulation of R_n and σ_n is given in table 2. The third column gives σ_n, multiplied by a suitable constant to give convenient numbers for the actual synthesis. These numbers are designed to be used with the author's scale (1), for which the maximum available value is 20.

Table 3 shows the final calculation, up to the value $m = 10$, i. e. $r^* = 0{\cdot}1$ Å^{-1}, $d' = 10$ Å. The values in the columns have been read off directly from the author's scale, and the final result is obtained by summing all the columns, including the zero term. It is shown plotted in fig. 4b.

Table 1

Preliminary tabulation for calculation of σ_n

Sequence	Spacing	p_n	$N-\nu_n$	$\sigma_n = p_n(N-\nu_n)$
Zero term	0	1·0	4	2*
A	10	0·5	3	1·5
B	15	0·5	3	1·5
AA	20	0·25	2	0·5
AB	25	0·5	2	1·0
BB	30	0·25	2	0·5
AAA	30	0·13	1	0·13
AAB	35	0.38	1	0·38
ABB	40	0·38	1	0·38
BBB	45	0·13	1	0·13

*) $p_n(N-\nu_n)/2$ for this term.

Table 2

Final tabulation of R_n and σ_n

R_n	σ_n	$10\sigma_u$	$3{\cdot}6R_n$ (deg.)
0	2	20	0
10	1·5	15	36
15	1·5	15	54
20	0·5	5	72
25	1·0	10	90
30	0·63	6	108
35	0·38	4	126
40	0·38	4	144
45	0·5	5	162

Table 3

Final calculation of mixing function

$10\sigma_n$		15	15	5	10	6	4	4	5	
$3{\cdot}6R_n$	zero term	36	54	72	90	108	126	144	162	Σ
0	20	15	15	5	10	6	4	4	5	84
1	20	12	9	2	0	$\bar{2}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{5}$	31
2	20	$\bar{5}$	$\bar{5}$	$\bar{4}$	$\bar{10}$	$\bar{5}$	$\bar{1}$	1	4	5
3	20	$\bar{5}$	$\bar{14}$	$\bar{4}$	0	5	4	1	$\bar{3}$	4
4	20	$\bar{12}$	$\bar{12}$	$\bar{2}$	10	2	$\bar{3}$	$\bar{3}$	2	2
5	20	$\bar{15}$	0	5	0	$\bar{6}$	0	4	0	8
6	20	$\bar{12}$	12	2	$\bar{10}$	2	3	$\bar{3}$	$\bar{2}$	12
7	20	$\bar{5}$	14	$\bar{4}$	0	5	$\bar{4}$	1	3	30
8	20	5	5	$\bar{4}$	10	$\bar{5}$	1	1	$\bar{4}$	29
9	20	12	$\bar{9}$	$\bar{2}$	0	$\bar{2}$	2	$\bar{3}$	5	23
10	20	15	$\bar{15}$	5	$\bar{10}$	6	$\bar{4}$	4	$\bar{5}$	16

In the particular case we have considered, it is not necessary to calculate for $m > 10$, because the values repeat, $r^* = 0{\cdot}1$ being a center of symmetry for the mixing function. This happens because a simple relationship exists between the spacings chosen (10 and 15 Å). Wherever the spacings have a rational ratio, the mixing function will repeat, though generally not from such a low value as 0·1; for 10 and 17·5 Å, for instance, the first center of symmetry is at $r^* = 0{\cdot}2$ Å^{-1}.

The mixing function has the same symmetry as the "diagram of nodes", i. e., the diagram showing the positions, in reciprocal space, of the reflexions given by the pure phases. Fig. 4a shows this diagram for 10 and 15 Å phases.

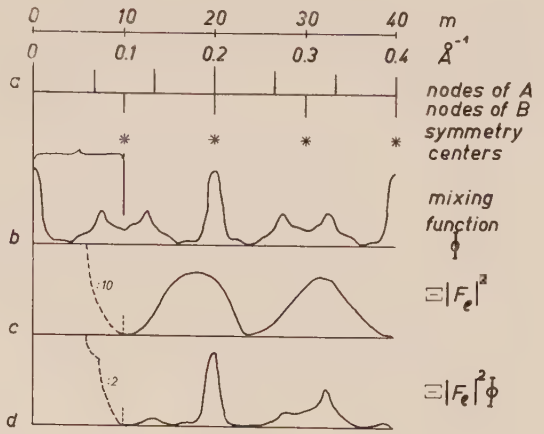


Fig. 4. a) Reciprocal lattice nodes of pure 10 Å and 15 Å spacings. – b) Mixing function for 10/15 Å mixture with $p_A = p_{AA} = 0{\cdot}5$ (random mixture in equal parts), from table 3. – c) Curve of $|F|^2\Xi$ for montmorillonoid type mineral. – d) Intensity curve $\Phi\,|F|^2\,\Xi$

Although the mixing function repeats, the complete scattering function, i. e., $\Xi|F_l|^2\Phi$ does not do so. Fig. 4d shows this complete function. The first maximum of the mixing function occurs at $m = 7.5$ i. e., $d' = 100/75 = 13.3$ Å, that of the complete function is slightly displaced towards higher values. The second maximum at $m = 15$, $d' = 6.67$ Å, is greatly diminished because it occurs near a zero of $|F_l|^2$.

The values of 10 σ_n have, it will be noticed, been rounded off to give whole numbers. This, together with the approximate nature of the scale readings, gives a certain scatter of the final plot, which, often enough, is not very disturbing. If it is desired to reduce the scatter, tenths of divisions may be estimated when reading the scales. Further, it is possible to introduce a first decimal place in calculating the amplitudes of the terms.

This is done as follows. Suppose the amplitude of a given term is 15.3. Two amplitude strips are drawn, one for 15 and one for 3, the latter being laid on top of the former, and slightly rotated, so that both may be read. In taking a reading, the 15 scale is estimated for tenths, the 3 scale is read to the nearest whole number only, and its reading added mentally to the decimal part of the first reading. Fig. 5 shows the two scales in position, and reading $8.5 + 0.2 = 8.7$.

A little practice makes it easy to take these readings with adequate accuracy. This method will usually reduce the scatter of the points to an acceptable level.

5. Distribution of particle sizes

The method can be adapted to cases where there is a distribution of particle sizes, though the author has made no calculations for such cases. Let the distribution be defined by the function $q(N)$, representing the proportion of particles having N layers, i. e.,

$$\Sigma_N q(N) = 1\,. \qquad [10]$$

Then clearly the corresponding amplitudes to be used in the calculation of the series are

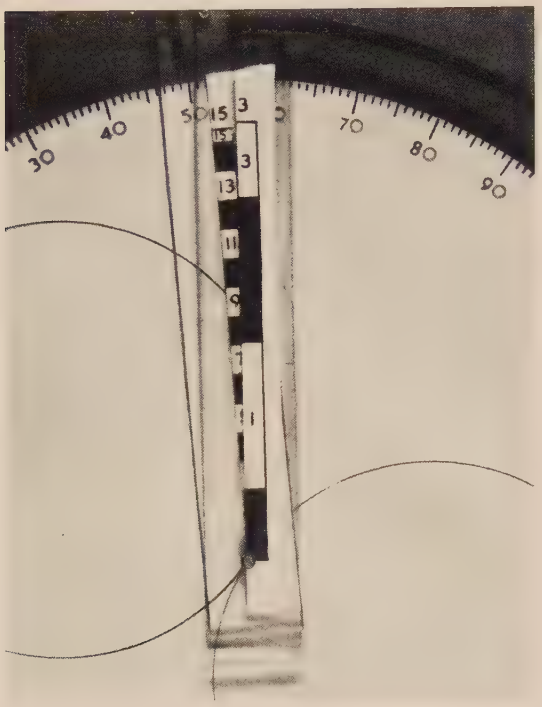


Fig. 5. Illustrating superposition of two scales on author's apparatus for calculating fourier transforms to one decimal place. The amplitude set up is 15·3. The reading is 9·6. The 15 scale is estimated for tenths, and is reading 9·4. The 3 scale is read to nearest whole no. only and is reading 2, i. e., 0·2; 9·4 + 0·2 = 9·6. Note that the divisions are half way between numbers, i. e., at 8·5, 9·5, etc.

defined by

$$\sigma_n = \Sigma_N q(N)\sigma_n^{(N)}\,, \qquad [11]$$

where $\sigma_n^{(N)}$ is the coefficient for an N-layer crystallite, as defined in (5). Writing it out explicitly, we get the expression

$$\sigma_n = \Sigma_N \frac{q(N)\,(N - \nu_n)}{N}\,\sigma_n^{(\infty)} \qquad [12]$$

$$[N \geqq \nu_n]$$

on the understanding that the terms of this series are zero for $N < \nu_n$.

6. Mixture of layers of different structure factor

Let us now suppose that two types of layer are present, with structure factors F_1 and F_2.

In the derivation of the Fourier transform, we arrived at the equation (5)[1])

$$|A|^2 = C\,\{\Sigma_\pi \Sigma_\varrho F_\pi F_\varrho^*\, e^{i\,K\,S(R_{\pi\varrho} + \zeta_{\pi\varrho})}\}.$$

[1]) In accordance with the list of corrections in the appendix, the term A_0 has been omitted.

It was then supposed that all the layers are identical, leading to formula [6] of the previous paper (1), containing the factor $|F_l|^2$. This factor can be taken out of the summation, as it does not vary with π or ϱ.

In the case we are now considering, the factor $F_\pi F_\varrho$ can have four different values, of which two, namely $F_1F_2^*$ and $F_1^*F_2$ are complex conjugates and always occur in pairs with the same value $R_{\pi\varrho}$. The final equation, replacing (2) is thus as follows.

$$\frac{I}{\Xi} = \text{Const.} \times \Sigma_s \sigma_s F_s^2 \cos R_s\mu\,, \qquad [6]$$

where $F_s^2 = |F_1|^2$ if in the distance R_s the two end layers are both of type 1.

$F_s^2 = |F_2|^2$ if they are both of type 2.

$F_s^2 = \frac{1}{2}(F_1F_2^* + F_1^*F_2)$ if one of them is of type 1 and the other of type 2.

We thus have to make three curves, representing the three types of structure factor listed above. The amplitudes are divided into three categories, which are separately summed by the same process as before. Each sum is then multiplied by its appropiate structure factor, and the products are summed to give the final result.

If the layers are all centrosymmetric in projection, as for instance micas, the structure factors can be writen as F_1^2, F_2^2, F_1F_2.

An exactly analogous argument applies if there are more than two types of layer. If the number of types is Q, then the number of separate summations which has to be made is $\frac{1}{2}Q(Q+1)$.

Appendix. Corrections to first paper in this series

1. The proof of the relation on pag. 97, col. 2, line 7 from bottom, was omitted:

$$\Sigma_r p_r p_{rs} = p_s$$

for all s.

The method of proof will be indicated here. It is sufficient to note that the general term represents the probability of occurrence of a layer s which follows a layer r: the sum thus represents the probability of occurrence of a layer s following any other layer; i. e., it is the total probability of occurrence of a layer s, or p_s.

2. Eq. [2] p. 98. The term A_0 is the sum of those terms for which $p = q$, and the

summation includes only terms for which $p \neq q$. However, this distinction is unnecessary for the development of the argument; it is better to omit the A_0 term in [2], [5], [6] and [8] and take the summation over all terms.

The statement following [8] that A_0 dies out rapidly with angle, is incorrect.

3. Eq. [8], p. 98. Left-hand side should read $[|A|^2/C]_{Av}$.

4. Eq. [10], p. 98. First factor on right-hand side should be $2N^2|F|^2/T$; correspondingly, left-hand side of [11] should be $I_l/N|F|^2$.

5. P. 98, col. 2, line 28. For $\rightarrow 1$, read $\rightarrow 0$.

6. Eq. (25), p. 101. Left hand side should read h_{rn}.

7. Table 4, col. 7 shows the square root being taken. This however does not properly form part of the method.

Summary

A simple method based on Fourier transforms is described, for calculating X-ray diffraction effects due to interstratified mixtures of layers. The method is exact, and allows the following factors to be taken into account: crystallite size (including cases where the crystallites all not all of the same size), degree of randomness, variation of layer structure factor.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode beschrieben, die die röntgenographischen Diffraktionserscheinungen für lamellare Gemische zu berechnen erlaubt. Die Methode gründet sich auf die Berechnung der eindimensionalen Fouriertransformierten. Sie führt zu exakten Ergebnissen, und zwar unter Berücksichtigung der folgenden Faktoren: Kristallitgröße (auch wenn die Kristallite nicht sämtlich von derselben Größe sind), Unregelmäßigkeitsgrad in der Zusammenlagerung der Schichten, Verschiedenheit der Strukturfaktoren der Schichten.

References

1) *MacEwan, D. M. C.*, Kolloid-Z. **149**, 96 (1956).
2) *Hendricks, S. B.* and *E. Teller*, J. Chem. Phys. **10**, 47 (1942).
3) *Brown, G.* and *D. M. C. MacEwan*, J. Soil Sci. **1**, 239 (1950). See also Chapter XI in: X-ray Identification and Structures of Clay Minerals (London 1951).
4) *Méring, J.*, Acta Cryst. **2**, 371 (1949).
5) *Méring, J.*, Proc. 4th. Int. Congr. Soil Sci., Amsterdam **3**, 21 (1950).

Aus dem Governmental Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Bemerkungen über die elektronenmikroskopisch beobachtete Alterung von $Al(OH)_3$

Von Sho Suzuki

Mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 7. Juni 1957)

Einleitung

Über morphologische Umwandlungen von $Al(OH)_3$ bei der Alterung wurde ausführlich letzthin berichtet (1). Auch der Autor hat morphologische und strukturelle Umwandlungen dieser Art im warmen Wasser (98 °C bis 100 °C) studiert. Das im vorliegenden Bericht betrachtete Präparat ist ein $Al(OH)_3$, das zur Benutzung als Katalysator bei Dehydrierung hergestellt wurde.

Experimentelles

Die Herstellung des Präparates geschah wie folgt: Das gleiche Volumen von 1/10 N $Al(NO_3)_3$-Lösung und 1/10 N NH_4OH-Lösung werden bei Zimmertemperatur gleichzeitig in ein gleiches Volumen Wasser unter lebhaftem Rühren eingegossen. Die Dauer des Rührens beträgt 10 Minuten (p_H = 6,9–7,02). Das so erhaltene Gel wird mit Wasser gewaschen, bis die NH_4- und NO_3-Ionen entfernt sind. Dann wird es in Wasser suspendiert und die Suspension wird auf das Wasserbad bis 98 °C–100 °C erwärmt. Die Gel-Konzentration der Susdension ist 0,05 g Al_2O_3/cm H_2O.

Zur Herstellung der Präparate für Elektronen-Mikroskopie und -Beugung wird ein Tropfen einer geeigneten verdünnten Suspension auf Formvar-Film im Trockenapparat mit P_2O_5 bei Zimmertemperatur eingetrocknet.

Die Böhmit-Bildung

Abb. 1 zeigt das Gel vor der Erwärmung (etwa 5 Stunden nach der Bildung des Niederschlags). Auf dem Bild ist ein Konglomerat von sehr kleinen Teilchen (50 bis 100 Å) und faserige Ordnung zu erkennen. Diese Teilchen zeigen ein amorphes Elektronenbeugungsbild (Abb. 2a). Nach einstündiger Erwärmung bilden sich die Stäbchen (Breite: 100—200 Å, Länge: unbestimmt) (Abb. 3a). Das 1 Stunde lang erwärmte Gel zeigt ein merkwürdiges Kristallwachstum, nachweisbar durch Elektronenbeugung (Abb. 2b, 2c). Aus den Beugungsbildern folgt, daß Böhmit in zwei Stufen entsteht. Zunächst erscheinen die drei Beugungslinien 1,85 Å, 1,45 Å und 1,13 Å, dann die weiteren Beu-

Abb. 1. Das Gel vor der Erwärmung (etwa 5 Stunden nach der Bildung des Niederschlags). 150000fach

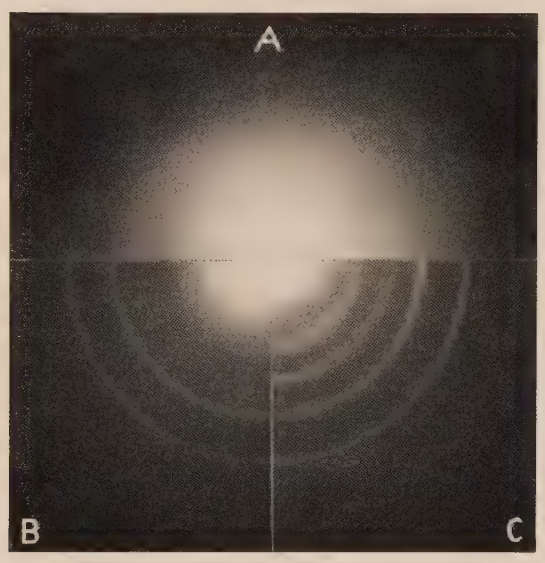


Abb. 2. Elektronenbeugungsbilder. A das Gel vor der Erwärmung und B, C das 1 Stunde erwärmte Gel

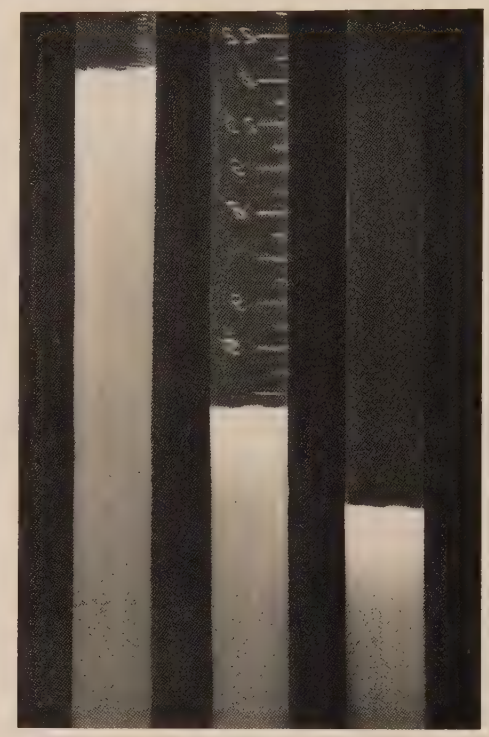


Abb. 4. Die Verschiedenheit im Sedimentationsvolumen. Links: Vor der Erwärmung, mitte: 1 Stunde erwärmt, rechts: 5 Stunden erwärmt

Verhalten des Böhmit-Kristalls

Bekanntlich kommt der Böhmit-Kristall als Stäbchen oder als faseriger Kristall vor (1). Während der Alterung können wir eine Orientierung dieser Stäbchen beobachten (Erwärmungsdauer: 70 Stunden). Abb. 5 gibt ein Elektronenbild der Orientierung

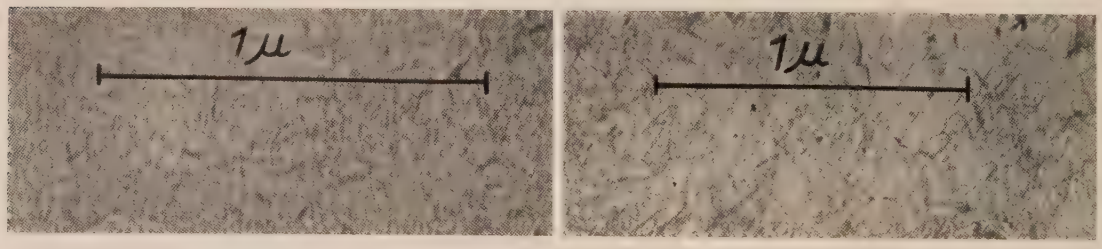


Abb. 3. Elektronenbilder von dem 1 Stunde erwärmten Gel A und dem 15 Stunden erwärmten Gel B. A 50000-fach und B 40000-fach

gungslinien 3,23 Å, 2,35 Å und 1,31 Å. Abb.3b zeigt 15 Stunden erwärmtes Gel und gibt ein scharfes Böhmit-Beugungsdiagramm. Dasselbe merkwürdige Kristallwachstum von Böhmit kann durch die Unterschiede im Sedimentationsvolumen gezeigt werden (Abb. 4).

dieser Stäbchen wieder, in dem die Böhmit-Stäbchen eine Kante und vielleicht einen Winkel von 120° ausbilden.

Es scheint sich die Entstehung von neuen hexagonalen Blättchen anzudeuten.

Abb. 6 gibt ein weiteres Verhalten des Böhmit-Kristalls wieder. In Abb. 6 bildet

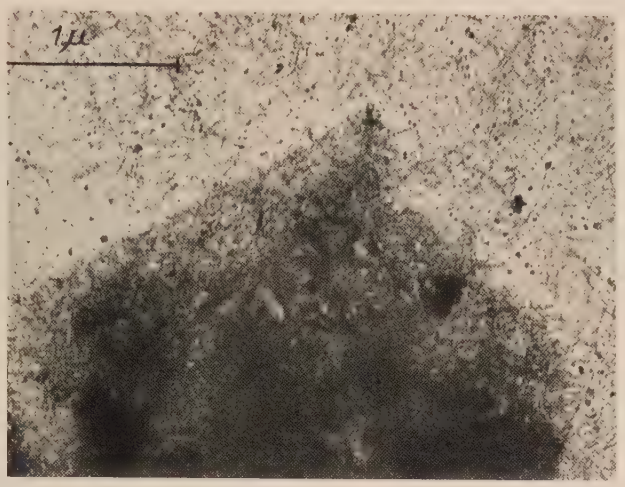


Abb. 5. Die Orientierung von Böhmit-Stäbchen (I). Eine Kante und ein Winkel von 120° bilden sich. 35000fach

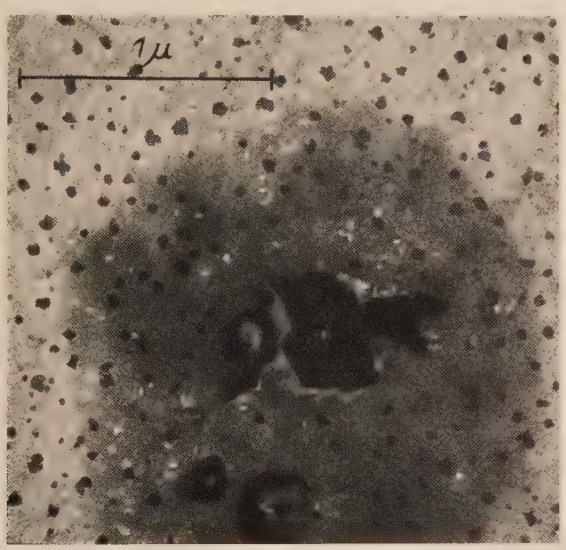


Abb. 6. Die Orientierung von Böhmit-Stäbchen (II). Ein Kreis von faserigen Böhmit-Kristallen bildet sich um eine schwarze Substanz. 37500fach

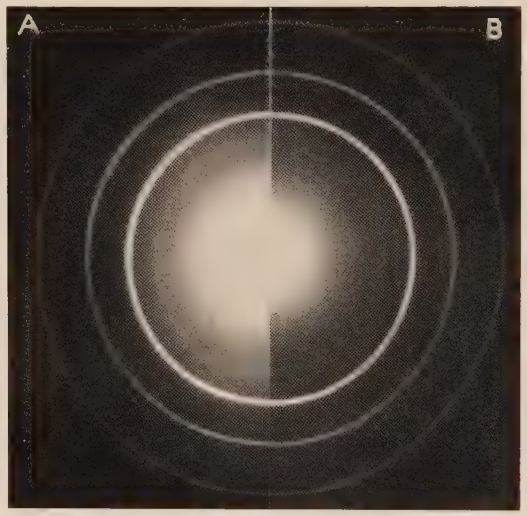


Abb. 7. Die den Abb. 5 und 6 entsprechenden Elektronenbilder. A von Abb. 5 und B von Abb. 6

sich ein Kreis von Böhmit-Stäbchen um eine schwarze nicht identifizierbare Substanz, die die Böhmit-Stäbchen orientiert, und eine Umwandlung in eine neue Phase scheint stattzufinden.

Vergleicht man die zu Abb. 5, 6 gehörenden Beugungsbilder (Abb. 7), so treten in beiden die Böhmit-Linien 1,85 Å, 1,45 Å und 1,13 Å auf. Abb. 7a aber zeigt außerdem 5,26 Å, 2,77 Å und 2,23 Å und Abb. 7b. 3,51 Å, 3,15 Å und 2,07 Å (2). Jene entsprechen Bayerit und diese Hydrargillit. Das deutet auf Entstehung von Trihydrat. Wir erkennen in der Elektronenmikrobeugung die Bildung von Bayerit und Hydrargillit einzeln für sich.

Die Bildung eines Einkristalls des Trihydrates

Wenn die Erwärmungsdauer 500 Stunden beträgt, beginnt neben den *Debye-Scherrer*-Linien im Beugungsbild das Punktdiagramm zu erscheinen. Zwischen 500 Stunden und 1000 Stunden verschwinden allmählich die faserigen Kristalle von Böhmit, und dünne hexagonale Blättchen bilden sich. Durch Elektronenmikrobeugung können wir nun Punktdiagrammstellung und das dementsprechende Bild beobachten. Abb. 8a zeigt ein dünnes Blättchen und gibt das sechsseitige, symmetrische Beugungsbild wieder (Abb. 8b) (Erwärmungsdauer: 500 Stunden). Das weist darauf hin, daß der

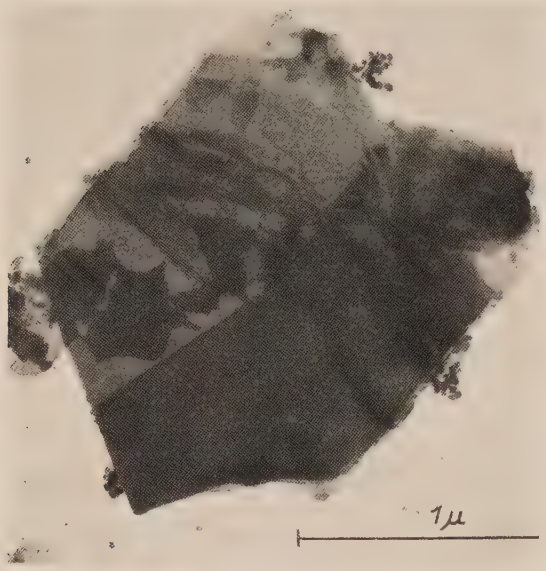


Abb. 8a. Allmähliche Ausbildung von hexagonalen Blättchen aus Trihydrat. An einer Kante befindet sich eine Andeutung von drei oder vier Schichten. 50 000fach

Abb. 8b. Das Beugungsbild von Abb. 8a, das durch Elektronenbestrahlung senkrecht zu dem Blättchen von 8a erhalten wird. Fläche (001)

Kristall in Richtung der Schichten wächst, wie im Falle des Rauchs von $CdCl_2$ und $CdBr_2$(3), und die Oberfläche des Kristalls eine (001)-Fläche ist, weil Hydrargillit monoklinpseudohexagonal ist und typische Schichtenstruktur besitzt, Bayerit im hexogonalen Schichtengitter kristallisiert (4). Die Ausbildung der einen Kante des Kristalls in der Abb. 9a zeigt drei und vier Schichten an, so daß das Kristallwachstum des Trihydrats mit der Bildung einer (001)-Fläche anfängt und dann offenbar senkrecht zu der (001)-Fläche wächst.

Herrn Dr. *S. Yamaguchi* (Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo, Japan) danke ich herzlich an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. *M. Watanabe* (Japan Optics Laboratory Co. Ltd. Tokyo) für seine technischen Unterstützungen zu danken.

Zusammenfassung

1. Die durch einstündige Erwärmung entstehende Umwandlung bei der Alterung von $Al(OH)_3$ in warmem Wasser wird durch Elektronen-Mikroskopie und -beugung untersucht.

2. Die zwei Verhaltensweisen von faserigen Böhmit-Kristallen werden elektronenmikroskopisch gezeigt, und dann wurde durch Mikrobeugung die Bildung von zwei Arten von Trihydraten gefunden.

3. Die Bildung des Einkristalls von $Al(OH)_3$ wird durch Elektronen-Mikroskopie gezeigt und seine Fläche als (001)-Fläche nachgewiesen.

Schrifttum

1) *Feitknecht, W.* und *H. Studer*, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949). – *Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire* und *H. L. Souza Santos*, ibid. **133**, 101 (1953). – *Watson, J. H. L., J. Parson, A. Vallejo-Freire* und *P. Souza Santos*, ibid. **140**, 102 (1955); vgl. *Frary, F. C.*, Ind. Eng. Chem. **38**, 129 (1946). – *Turkevich, J.* und *J. Hillier*, Anal. Chem. **21**, 475 (1949). – *Suzuki, S.*, Kolloid-Z. **133**, 50 (1953).

2) American Society for Testing Materials: X-Ray Diffraction Data Cards Published by the Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods (Philadelphia 1952).

3) *Suzuki, S.*, Kolloid-Z. **143**, 103 (1955).

4) *Megaw, H. D. F.*, Z. Krist. **87**, 185 (1934). – *Montoro, V.*, Ricerca sci. **13**, 565 (1942); Chem. Abst. **38**, 9 (1944). – *Schmäh, H.*, Z. Naturforsch. **1**, 323 (1946).

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main

Zur Papierelektrophorese in feuchter Kammer

Von W. Pohlit und H. Schittko

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1957)

Die Papierelektrophorese in feuchter Kammer wird wegen der Einfachheit der Versuchsdurchführung und der dazu benötigten Apparatur in der chemischen und medizinischen Forschung, besonders aber auch in der klinischen Diagnostik, bevorzugt zur Trennung von Proteingemischen herangezogen. Bei den zu wählenden Versuchsbedingungen wie Feldstärke und Versuchsdauer ist man jedoch nur auf Erfahrungswerte angewiesen. Aus diesem Grund wurde an einer handelsüblichen Elektrophoreseapparatur („Elphor"-Apparat von Bender und Hobein) untersucht, wie sich die Wanderung eines Eiweißkörpers im elektrischen Feld auf einem Papierstreifen mathematisch darstellen läßt und welche Bedeutung die angelegte Feldstärke und die Versuchsdauer für die Auftrennung in die einzelnen Fraktionen eines Gemisches haben.

In Abb. 1 ist eine solche einfache Papierelektrophorese-Apparatur im Schnitt schematisch dargestellt.

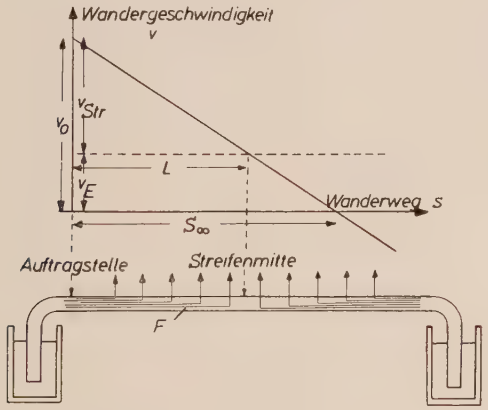


Abb. 1. Schematische Darstellung der Papierelektrophorese

Der Filtrierpapierstreifen „F" liege so lange zwischen den beiden Elektrolytgefäßen, daß sich eventuelle Höhenunterschiede des Elektrolyts bzw. die Feuchtigkeit im Streifen ausgeglichen haben. Wird eine elektrische Spannung U an die Elektroden gelegt, so überträgt der fließende Strom i dem Streifen eine Leistung $N = i \cdot U$, von der ein gewisser Anteil $n \cdot N$ zur Verdunstung des im Streifen befindlichen Elektrolyts verbraucht wird; der Rest wird durch Wärmeleitung an die Umgebung abgegeben. Durch diese auf den ganzen Streifen gleichmäßig verteilte Verdunstung setzt eine Strömung des Elektrolyts von den beiden Elektrodengefäßen zur Mitte des Streifens hin ein, wie in Abb. 1 angedeutet ist. Ein auf den Streifen aufgetragener Stoff wird von dieser Strömung mit linear abfallender Geschwindigkeit zur Streifenmitte befördert. Dieser Geschwindigkeit überlagert sich dann die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit v_E (ein gewisser Anteil dieser Geschwindigkeit ist auf Elektroosmose zurückzuführen).

Die gesamte Wanderungsgeschwindigkeit v ist durch

$$v = -\frac{v_{Str}}{L} \cdot s + v_{Str} + v_E \qquad [1]$$

als Funktion des Wanderweges s angegeben. (v_{Str} = die durch die Verdunstung entstehende Strömungsgeschwindigkeit an der Auftragsstelle – Nullpunkt der s-Achse – und L = Abstand der Auftragsstelle von der Streifenmitte).

Für eine feste Feldstärke sind v_{Str} und v_E Konstanten:

$$v_E = c_1^* \; ; \qquad \frac{v_{Str}}{L} = c_2^* \; ; \qquad [2]$$

Dann ergibt Gl. [1]:

$$\frac{ds}{dt} + c_2^* \cdot s - c_2^* \cdot L - c_1^* = 0 \, . \qquad [3]$$

Aus der Lösung dieser Differentialgleichung folgt für die Wanderungsstrecke als Funktion der Wanderungszeit t:

$$s(t) = \left(\frac{c_1^*}{c_2^*} + L\right)\left(1 - e^{-c_2^* \cdot t}\right). \qquad [4]$$

Tatsächlich aber sind die Konstanten c_1^* und c_2^* jedoch von der Feldstärke E abhängig:

$$c_1^* = c_1 \cdot E \, . \quad \text{(siehe Anhang I)} \qquad [5]$$

$$c_2^* = c_2 \cdot E^2 \, . \quad \text{(siehe Anhang II).} \qquad [6]$$

Man erhält auf diese Weise die von der Feldstärke unabhängigen Konstanten c_1 ($cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-1}$) (elektrophoretische Beweglichkeit u + Elektroosmose c_{1osm}) und die Strömungskonstante c_2 ($cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-2}$) und Gl. [4] wird:

$$s(t, E) = \left(\frac{c_1}{c_2 \cdot E} + L\right)\left(1 - e^{-c_2 \cdot E^2 \cdot t}\right). \qquad [7]$$

Dabei wird E in V/cm, L in cm und t in sec gemessen.

Zur Prüfung der Gleichung [7] wurden Experimente mit Hämoglobin durchgeführt, dessen Wanderung auf dem Streifen während des Versuchs durch den Glasdeckel der Apparatur verfolgt und gemessen werden konnte. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 aufgeführt. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind kleiner als 0,5 mm, liegen also innerhalb der Ablesegenauigkeit.

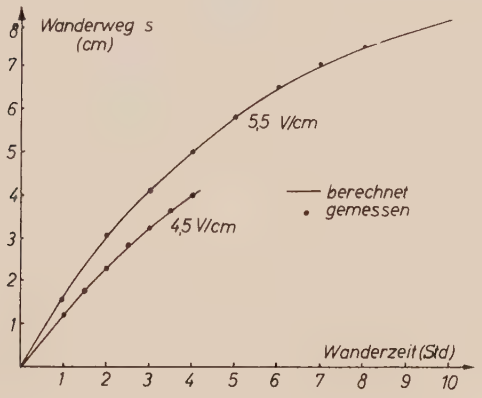


Abb. 2. Berechnete und gemessene Wanderung von Hämoglobin

Die zur Berechnung notwendigen Konstanten c_1 und c_2 gewinnt man am einfachsten, indem man aus den Meßergebnissen die zu jedem Wanderweg s gehörige Geschwindigkeit bestimmt, also die in Abb. 1 dargestellte Gerade konstruiert und daran c_1^* und c_2^* abliest (siehe dazu Abb. 3)[1]).

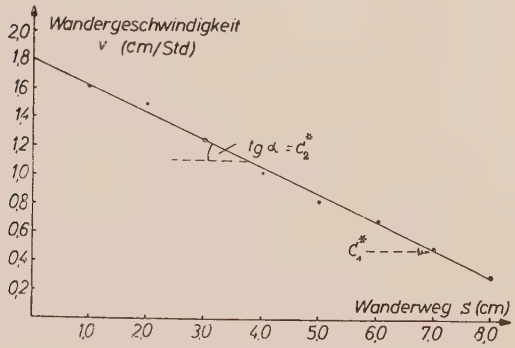


Abb. 3. Geschwindigkeitsgerade für Hämoglobin nach Abb. 2

Die elektrophoretische Trennung eines Proteingemisches in die Fraktionen a und b beruht auf der unterschiedlichen Beweglichkeit u_a und u_b der einzelnen Komponenten. Für die Aufspaltung Δs eines Gemisches nach der Laufzeit t ergibt sich aus Gl. [7]:

$$\Delta s = s_a - s_b = \left(\frac{u_a - u_b}{c_2 \cdot E}\right)\left(1 - e^{-c_2 \cdot E^2 \cdot t}\right) - \frac{\Delta u}{c_2 \cdot E}\left(1 - e^{-c_2 \cdot E^2 \cdot t}\right). \qquad [8]$$

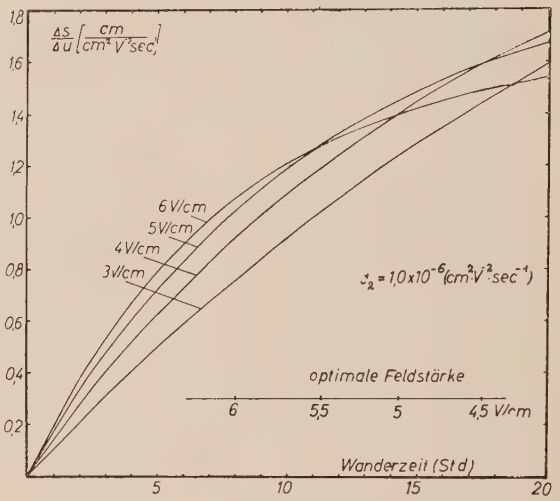


Abb. 4. Relative Aufspaltung von zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Beweglichkeit u für verschiedene Feldstärken

In Abb. 4 ist für eine bestimmte Strömungskonstante c_2 die auf Δu bezogene Aufspaltung als Funktion der Feldstärke und der Wanderungszeit aufgetragen. Man erkennt, wie man zu jeder Versuchsdauer eine „optimale" Feldstärke ablesen kann, bei der die größte

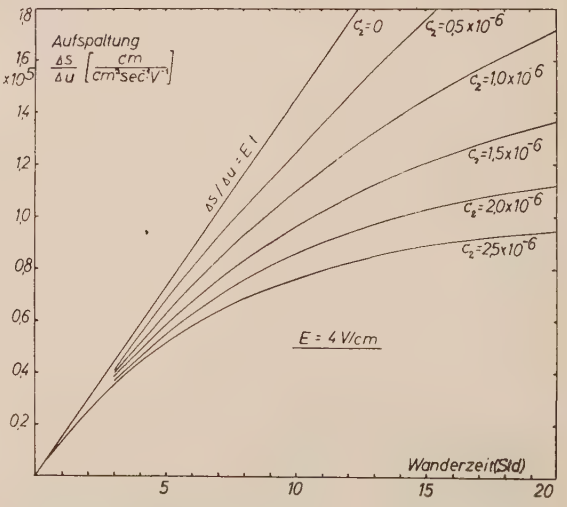


Abb. 5. Relative Aufspaltung von zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Beweglichkeit u für verschiedene Strömungskonstanten c_2

[1]) Über ein genaues Verfahren zur Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit durch Papierelektrophorese wird in einer besonderen in Vorbereitung befindlichen Arbeit berichtet.

Aufspaltung Δs auftritt, bzw. welche Feldstärke und Versuchsdauer man für eine gewünschte Trennung anwenden muß.

Abb. 5 zeigt den Einfluß der Strömungskonstante c_2 auf die Aufspaltung Δs (wieder auf $\Delta u = 1$ bezogen) bei konstanter Feldstärke $E = 4$ V/cm. Die Gerade bei $c_2 = 0$ gilt für die trägerfreie Elektrophorese. Man kann eine solche Abbildung benutzen, um aus der Aufspaltung eines Proteingemisches mit bekannten Beweglichkeiten u_a und u_b die Strömungskonstante c_2 zu bestimmen.

Aus Gl. [8] folgt weiter:

$$u_x = u_a - c_2 \cdot E \cdot \left(\frac{\Delta s}{1 - e^{-c_2 \cdot E^2 \cdot t}} \right). \qquad [9]$$

Hat man eine Komponente mit bekanntem u_a, so kann man nach Gl. [9] durch Messung von Δs die Beweglichkeit u_x eines unbekannten Stoffes messen; die Elektroosmose hat darauf keinen Einfluß.

Dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Biophysik, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. *B. Rajewsky*, danken wir für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine freundliche Unterstützung. Dem einen von uns (*H. Sch.*) ermöglichte die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch ein Stipendium die Teilnahme an diesen Untersuchungen.

Anhang I

Im elektrischen Feld E greift an einem Molekül mit der effektiven Ladung $n_k \cdot e$[2]) die Kraft K_e an:

$$K_e = n_k \cdot e \cdot E \,. \qquad [5a]$$

Diese führt zu einer Beschleunigung des Moleküls, bis die mit der Geschwindigkeit wachsende Reibungskraft $R(v)$ zwischen dem Molekül und der Umgebung gleich K_e geworden ist.

$$R(v) = K_e = n_k \cdot e \cdot E \,. \qquad [5b]$$

Ist die Reibungskraft eine lineare Funktion der Geschwindigkeit, so kann man die bei der Geschwindigkeit 1 auftretende Reibungskraft R^* einführen und erhält:

$$R^* \cdot v_E = n_k \cdot e \cdot E \,. \qquad [5c]$$

oder:

$$v_E = c_1^* = \frac{n_k \cdot e}{R^*} \cdot E = c_1 \cdot E \,. \qquad [5]$$

Anhang II

Die dem Streifen zugeführte elektrische Leistung N ist:

$$N = U \cdot i = \frac{U^2}{R} = \frac{L^2 \cdot E^2}{4 \cdot R}\,[\text{Watt}] = 0.24\,\frac{L^2 \cdot E^2}{4\,R}\,[\text{cal/sec}] \qquad [6a]$$

U = Spannung (V), i = Strom (Amp), E = Feldstärke (V/cm), R = Widerstand (Ohm), L = Streifenlänge (cm).

Ist f der Flüssigkeitsgehalt des Streifens in Gramm pro cm Streifenlänge, W die Verdampfungswärme der Flüssigkeit in cal/gr und n der zur Verdampfung herangezogene Anteil der elektrischen Energie, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der nachströmenden Flüssigkeit:

$$v_{Str} = \frac{n \cdot N}{2 \cdot f \cdot W} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right] \qquad [6b]$$

und man erhält:

$$\frac{v_{Str}}{L} = c_2^* = \frac{n \cdot 0.24 \cdot L^2}{8 \cdot f \cdot W \cdot R \cdot L} \cdot E^2 = c_2 \cdot E^2 \,. \qquad [6]$$

Die aus den Messungen der Abb. 2 folgenden Werte für c_1 und c_2 zeigen, daß diese von der Feldstärke unabhängig sind, also die in [5] und [6] dargestellte Abhängigkeit von der Feldstärke für c_1^* und c_2^* erfüllt ist.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, wie man die elektrophoretische Wanderung von Eiweißkörpern auf Papier in der feuchten Kammer mathematisch darstellen kann. Es ist dann möglich, die für die Trennung von Proteingemischen günstigsten Versuchsbedingungen abzulesen.

[2]) n_k ist vom p_H abhängig; am isoelektrischen Punkt ist $n_k = 0$.

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main

Eine Methode zur Messung der Beweglichkeit von Eiweißmolekülen bei der Papierelektrophorese

Von W. Pohlit und H. Schittko

Mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 3. Mai 1957)

In einer vorhergegangenen Arbeit (1) — (Arbeit I) – wurde gezeigt, daß die Vorgänge bei der Papierelektrophorese in feuchter Kammer mathematisch einfach analysierbar sind; insbesondere ergab sich darin die Möglichkeit, die elektrophoretische Beweglichkeit zu bestimmen. Von den verschiedenen sich aus den Formeln in I ergebenden Möglichkeiten ist die im folgenden beschriebene Versuchsdurchführung jedoch die einfachste und genaueste; sie erfordert eine Versuchsdauer von 2–3 Stunden und liefert Werte innerhalb der Fehlergrenze von etwa ± 5%.

Man trägt die zu untersuchende Lösung mit einer fein ausgezogenen Kapillare (s. Abb. 1) an mehreren Stellen z. B. 0, 4, 7, 10 und 12 cm vom Startpunkt entfernt auf und mißt bei konstant gehaltener Feldstärke die

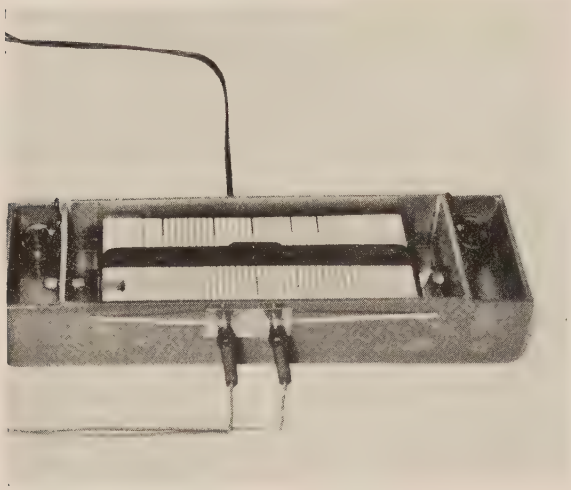


Abb. 1. Elektrophoresewanne „Elphor" (ohne Glasdeckel) mit Elektroden zur Feldstärkemessung (links auf dem Papier, rechts hochgeklappt). Auf einer Hälfte des hinteren Streifens ist Hämoglobin aufgetragen

Wanderungsstrecken als Funktion der Zeit. Das kann beim Hämoglobin durch direkte Beobachtung erfolgen, bei den farblosen Eiweißlösungen durch Abbrechen des Versuchs nach bestimmter Zeit (1, 2, 3 Std.) und nachträglichem Anfärben.

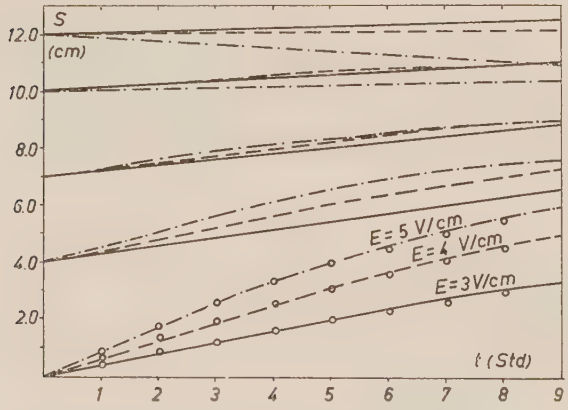


Abb. 2. Wanderungsstrecken s als Funktion der Zeit für Hämoglobin bei verschiedenen Startpunkten und Feldstärken. (Die eingetragenen Punkte sind nach I, Gl. [7] berechnet.)

In Abb. 2 sind die Ergebnisse für eine Hämoglobinlösung (Rind) bei verschiedenen Feldstärken zusammengestellt. Die abgelesenen Anfangsgeschwindigkeiten geben die in Abb. 3 dargestellten Geraden. Die Beweglichkeit kann man nun unmittelbar erhalten, indem man die Geschwindigkeit v in Streifenmitte (7,0 cm) abliest und durch die Feldstärke teilt.

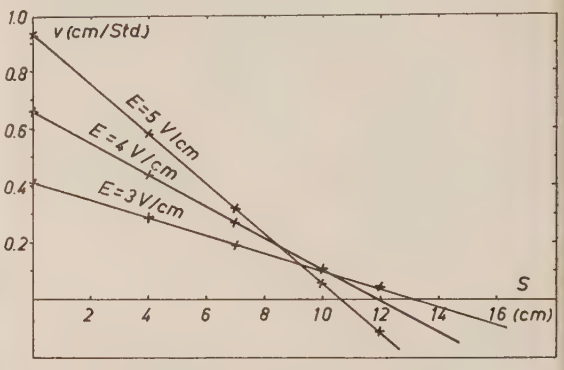


Abb. 3. Geschwindigkeitsgeraden für Hämoglobin aus Abb. 2

Tabelle 1

Gemessene Konstanten c_1 und c_2 für Rinder-Hb, $p_H = 8.6$

Feldstärke	c_1 ($cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-1}$)	c_2 ($cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot V^{-2}$)
3 V/cm	$1{,}82 \times 10^{-5}$	0.99×10^{-6}
4 V/cm	$1{,}90 \times 10^{-5}$	$0{,}96 \times 10^{-6}$
5 V/cm	$1{,}79 \times 10^{-5}$	$0{,}96 \times 10^{-6}$

In der Tabelle 1 sind die gemessenen Konstanten c_1 und außerdem die Strömungskonstanten c_2 (s. I, Gl. [5]) aufgetragen.

$$c_2 = \frac{V_0}{E^2 \cdot S_\infty} .$$

Man sieht, daß die gemessene Beweglichkeit (einschließlich Osmose) c_1 und die Strömungskonstante c_2 wie gefordert von der Feldstärke unabhängig sind.

Die gleiche Versuchstechnik wurde nun auch auf andere Eiweißkörper angewandt. In Abb. 4 sind die Ergebnisse für Albumin, Hämoglobin und Gammaglobulin vom Rind als auch für Protaminsulfat eingetragen. Man erkennt an der Parallelität der Geraden, daß alle Eiweißkörper die gleiche Strömungskonstante c_2 besitzen. In der gleichen Abbildung sind auch die Wanderungsgeschwindigkeiten von Makrodex[1]) aufgeführt, das eine vernachlässigbar kleine elektrophoretische Beweglichkeit besitzt (2), hier also nur durch die Osmosebewegung und die Verdunstungsströmung transportiert wird. Die Wanderungsstrecken des Makrodex wurden dadurch sichtbar gemacht, daß der Streifen nach dem Trocknen etwa 1–2 Minuten in eine gesättigte alkoholische Lösung von Amidoschwarz gelegt wurde. Das Papier

[1]) Von der Fa. *Knoll*, Ludwigshafen/Rhein, zur Verfügung gestellt.

färbt sich schnell an, während Makrodex diese Farblösung nur sehr viel langsamer aufnimmt. Nach kurzem Auswaschen in Alkohol und Abtrocknen zwischen Filtrierpapier ist das Makrodex als weißer Strich auf dunkelm Untergrund sehr gut sichtbar.

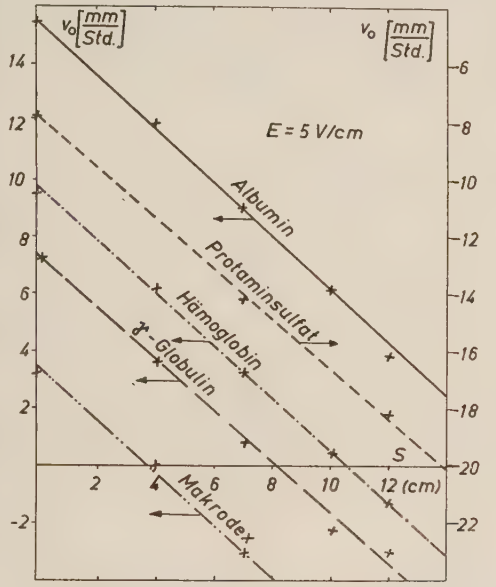


Abb. 4. Geschwindigkeitsgeraden für verschiedene Eiweiße und Makrodex

In Tabelle 2 sind die bezüglich der Elektroosmose korrigierten Beweglichkeiten u aufgetragen und mit Meßergebnissen der trägerfreien Elektrophorese verglichen.

Um genaue und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden noch folgende Vorsichtsmaßnahmen getroffen:

a) An die Elektrophoresewannen sind einklappbare Meßtasten (s. Abb. 1) mit Graphitelektroden angebracht, die eine Messung und Kontrolle der Feldstärke während des Versuchs erlauben.

b) Zur Stromzuführung werden möglichst große Graphitelektroden benutzt, um Spannungsänderungen durch p_H-Verschiebungen in den üblichen Labyrinth-Elektroden zu vermeiden. Der Spannungsabfall im Betrieb beträgt dann nur etwa 1% pro Stunde, braucht also zwischendurch nicht nachgeregelt zu werden.

c) Der Elektrolyt wird möglichst gleichmäßig hoch in die verschiedenen Gefäße gefüllt; durch Einlegen von Elektrophoresestreifen kann für einen Ausgleich der letzten Höhenunterschiede gesorgt werden. Die Wannen werden später während der Versuchsreihen nicht mehr verschoben.

d) Die Streifen werden in einem separaten Gefäß mit Elektrolyt angefeuchtet und etwa 2 Stunden von Versuchsbeginn in die Wannen eingelegt, damit sie sich sättigen können, bzw. überflüssiger Elektrolyt zurückfließen kann.

e) Die Elektrophoresestreifen[2]) sind durch querlaufende Bleistiftstriche mit einem cm-Maßstab und einigen Orientierungsmarken versehen. Damit ist gewährleistet, daß sie immer symmetrisch in die Wannen eingelegt werden; außerdem können die Wanderwege dadurch genau abgelesen und Fehler durch Dehnung oder Schrumpfung beim Anfärben und Trocknen vermieden werden.

Es zeigt sich aus den Versuchen, daß man auch bei der Papierelektrophorese in feuchter Kammer auf einfache Weise exakte Werte der Beweglichkeit erhalten kann und daß die Anwesenheit der Papierfasern die Bewegung der Eiweißmoleküle nicht wesentlich beeinflußt. Das kann man dadurch erklären, daß der strömende Elektrolyt die darin schwimmenden Eiweißmoleküle um alle Hindernisse herumlenkt, wie etwa treibende Gegenstände in einem Fluß von der Strömung um die Inseln herumgelenkt werden.

Um diese Vorstellung zu prüfen, wurden Messungen mit einigen Farbstoffen durchgeführt, von denen aus Erfahrung bekannt ist, daß sie verschiedene Affinität zu den Zellulosefasern des Papiers besitzen. Die gemessenen Beweglichkeiten c_1 und die Strömungskonstanten c_2 sind in Abb. 5 eingetragen. Man erkennt, daß Farbstoffe, die sich beim Anfärben nur schwer wieder aus dem Papier auswaschen lassen (z. B. Toluidinblau), nur wenig vom strömenden Elektrolyt mitgenommen werden, während Farbstoffe mit geringer Affinität zum Papier in ähnlicher Weise wie die Eiweiße von der Strömung transportiert werden.

Daß diese Strömung und damit die Strömungskonstante c_2 vollkommen unabhängig

Tabelle 2

Vergleich der gemessenen Beweglichkeiten, $p_H = 8{,}6$

	Papier-Elektrophorese	trägerfreie Elektrophorese*) aufsteigend	trägerfreie Elektrophorese*) absteigend
Rinder-Albumin	$6{,}67 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	$6{,}9 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	$6{,}2 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$
Rinder-Hämoglobin	$3{,}53 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	—	—
Rinder-Gammaglobulin	$2{,}26 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	$2{,}5 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	—
Protaminsulfat	$-6{,}03 \pm 0{,}1 \times 10^{-5}$	—	—

*) Wir danken der Fa. Behring-Werke, Marburg für die Mitteilung dieser Werte.

[2]) *Schleicher* und *Schüll* 2043a, 2043b Mgl, 2040a, 2040b M. Die Ergebnisse sind für alle untersuchten Papiersorten gleich.

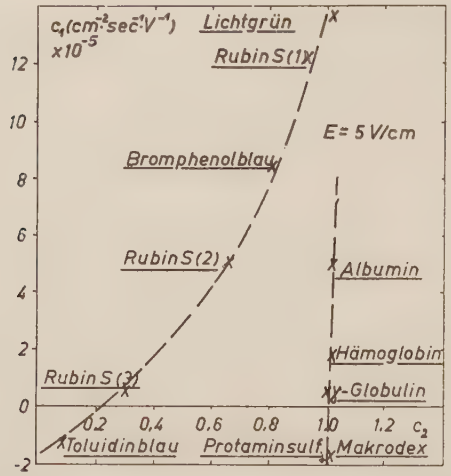


Abb. 5. Zusammenstellung der gemessenen Beweglichkeiten c_1 (cm² · sec⁻¹ · V⁻¹) und Strömungskonstanten c_2 (cm² · sec⁻¹ · V⁻²) für Eiweiße und Farbstoffe

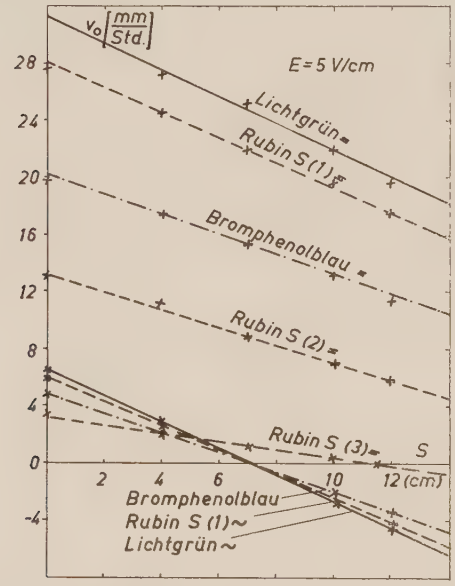


Abb. 6. Geschwindigkeitsgeraden von verschiedenen Farbstoffen bei Gleich- und Wechselspannung an den Elektrophoresewannen

von der eigentlichen Elektrophorese sind, zeigt ein Versuch, bei dem die Farbstoffe in zwei Wannen in gleicher Weise – wie vorn beschrieben – aufgetragen wurden. An die eine Wanne wurde Gleichspannung (5 V/cm) gelegt, an die andere Wechselspannung (5 V/cm). Wie die Ergebnisse in Abb. 6 zeigen, laufen die zu gleichen Farbstoffen gehörigen Geraden parallel, also sind die entsprechenden Strömungskonstanten c_2 gleich.

Die Breite der Fraktion nach einer bestimmten Wanderungszeit ist nur durch die Diffusion bedingt, wie man durch ein Vergleichsexperiment bestätigen kann, bei dem an eine Wanne gar keine Spannung gelegt wird, also weder eine Elektrophorese- noch eine Strömungsbewegung vorhanden ist. Aus diesem Grunde wurde auch bei allen Messungen jeweils die Lage der Mitte der Fraktion abgelesen. Andererseits bestätigt auch dieses Experiment die oben erwähnte Vorstellung, da eine Eiweißfraktion nach einer Wanderungsstrecke von vielen cm um zahlreiche Hindernisse herum sehr viel breiter sein müßte als durch die Diffusion allein.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. *B. Rajewsky*, Direktor des Max-Planck-Instituts für Biophysik, sei für sein Interesse an diesen Untersuchungen und seine Unterstützung herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Es wird durch verschiedene Experimente und Messungen gezeigt, daß es sich bei der Papierelektrophorese in feuchter Kammer wegen der vorhandenen Strömung des Elektrolyts praktisch auch um „freie" Elektrophorese handelt und daß man durch eine einfache, auf graphischem Wege durchgeführte Berücksichtigung der Elektrolytbewegung genaue Werte der Beweglichkeit erhalten kann.

Schrifttum

1) *Pohlit, W.* und *H. Schittko*, Kolloid-Z. **156**, 71 (1958).

2) *Kunkel, H. G.* und *A. Tiselius*, J. Gen. Physiol. **35**, 89—118 (1952).

Über die Frequenzabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose. IX

Von Z. László (Budapest)[1])

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 28. Mai 1957)

In einer früheren Abhandlung (1) wurde bereits kurz über den Einfluß der Frequenz auf die Strömungsrichtung der Wechselstromelektroosmose berichtet. Hier soll dieser Problemkreis etwas eingehender behandelt werden.

Experimenteller Teil

Die sinusförmige Wechselspannung wurde mit Hochfrequenzgenerator, Verstärker und Hochspannungstransformator hergestellt. Zwei verschiedene, in früheren Arbeiten bereits beschriebene U-förmige Gefäße enthielten Flüssigkeiten, das eine ein gewöhnliches, das andere ein solches, bei welchem der eine Schenkel als eine schräge Kapillare ausgebildet war. Dieses zweite Gefäß diente vor allem zur Untersuchung von gut leiten-

[1]) Budapest XIII, Pozsonyi ut. 24 (Ungarn).

den Flüssigkeiten. Da der zur Verfügung stehende Generator nicht zu stark belastet werden durfte, war bei gut leitenden Flüssigkeiten die erzielbare Spannung niedrig und dadurch die Niveauänderung zu klein, was die Verwendung der Kapillare notwendig werden ließ. Jenaer Sinterglasfilter „G 3" bzw. „G 4" bildeten das Diaphragma und Platinbleche die Elektroden der Untersuchsgefäße. Die Wechselspannung wurde fallweise zwischen 700 und 4000 V variiert.

Tab. 1 und 2 geben zusammenfassend die mit Wechselstrom von 50 bzw. 1000 Hz bei verschiedenen Flüssigkeitspaaren erhaltenen Ergebnisse wieder, wobei immer die Nummer der steigenden Flüssigkeit vorangeschrieben ist. In denjenigen Fällen, in denen Frequenzänderungen zur Umkehrung der Strömungsrichtungen führten, wurden auch Frequenz-Druck-Kurven mit 1500 V aufgenommen (Abb. 1 und 2). Hierzu wurde mit dem Lösungsmittel die Kapillarenseite des U-Rohres beschickt und der „Druck" aus der Niveauverschiebung in mm angegeben, mit positivem Vorzeichen bei steigender, mit negativem bei sinkender Tendenz.

Diskussion

Die Versuche besagen folgendes:

1. Bei + 15°C verursacht die Frequenzänderung von 50 Hz auf 1000 Hz bei der Wechselstromelektroosmose bei jener Frequenz eine Umkehrung der Strömungsrichtung, bei der für eine Wechselspannung von 50 Hz durch die Änderung der Temperatur von — 78 auf + 15°C ebenfalls ein Richtungswechsel hervorgerufen werden konnte. Ausnahme bildet das Flüssigkeitspaar Äthylalkohol–Azeton mit „G 3"-Diaphragma, doch ist

Tabelle 1

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G 3"						Diaphragma „G 4"					
		$t=-78°C$		$t=+15°C$		$t=+45°C$		$t=-78°C$		$t=+15°C$		$t=+45°C$	
		50	1000	50	1000	50	1000	50	1000	50	1000	50	1000
Nr. 1	Nr. 2	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz
KJ + Wasser	–Wasser			1–2	2–1	1–2	2–1[1]			1–2	2–1	1–2	2–1[1]
KJ + Azeton	–Azeton	2–1	2–1	1–2	2–1	1–2	2–1	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2
KJ + Methylalkohol	–Methylalkohol	2–1	2–1	2–1	2–1	1–2	2–1	2–1	2–1	1–2	2–1	1–2	2–1
KJ + Äthylalkohol	–Äthylalkohol	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1	1–2	2–1	1–2	1–2
KJ + Isobutylalkohol	–Isobutylalkohol	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1	2–1[2]	2–1	2–1	2–1	2–1	1–2	1–2[2]

[1]) bei $t = +65°C$. [2]) bei $t = +80°C$.

Tabelle 2

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G 3"						Diaphragma „G 4"					
		$t=-78°C$		$t=+15°C$		$t=+45°C$		$t=-78°C$		$t=+15°C$		$t=+45°C$	
		50	1000	50	1000	50	1000	50	1000	50	1000	50	1000
Nr. 1	Nr. 2	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz
Methylalkohol	– Azeton	2–1	2–1	1–2	2–1	1–2	2–1	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2
Äthylalkohol	– Azeton	1–2	2–1	1–2	2–1	1–2	2–1	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2
Äthylalkohol	– Methylalkohol	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2	2–1	1–2[1]	2–1	1–2

[1]) Umkehr der Strömungsrichtung findet bei etwa 800 Hz statt.

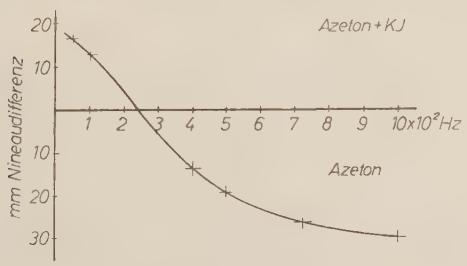


Abb. 1. Der elektroosmotische Druck als Funktion der Frequenz der Wechselspannung (1500 V), bei + 15°C und dem Flüssigkeitspaar KJ enthaltendes Azeton–Azeton mit einem „G 3"-Diaphragma

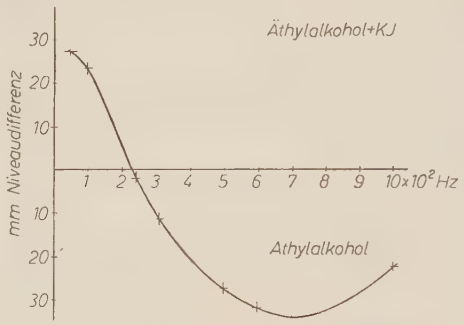


Abb. 2. Der elektroosmotische Druck als Funktion der Frequenz der Wechselspannung (1500 V) bei + 15°C und dem Flüssigkeitspaar KJ enthaltender Äthylalkohol–Äthylalkohol mit einem „G 4"-Diaphragma

in diesem Fall die Wechselstromelektroosmose bei — 78 °C ebenfalls frequenzabhängig.

2. Sind die Strömungsrichtungen bei + 15 °C im Falle von 50 bzw. 1000 Hz einander entgegengesetzt, dann beobachtet man bei dieser Temperatur mit 1000 Hz dieselbe Strömungsrichtung wie bei — 78 °C mit 50 Hz. Legt man die bei + 15 °C mit 50 Hz ablaufende Elektroosmose zugrunde, so heißt das, daß die höhere Frequenz so wirkt wie die niedrigere (bei — 78 °C) Temperatur.

Bei Lösung-Lösungsmittel Flüssigkeitspaaren bewirkt die höhere Frequenz ein Eindringen der Lösung in das Lösungsmittel. Aus den in Tab. 2 zusammengefaßten Zahlen sieht man, daß bei höherer Frequenz die besser leitende Flüssigkeit eine stärkere Neigung zum Hinüberströmen aufweist (spezifischer Widerstand in Ω cm bei $t = 20$ °C: Azeton = 1,3; Methylalkohol = 0,2 und Äthylalkohol = 0,5).

3. Mit einer Wechselspannung von 1000 Hz kann die Tendenz des Lösungsmittels zum Emporsteigen bei höheren Temperaturen aufhören. Ein Beispiel dafür bietet im Gefäß mit dem „G 4"-Diaphragma das Flüssigkeitspaar: KJ enthaltender Äthylalkohol–Äthylalkohol. Allerdings wird die Neigung zum Emporsteigen des Lösungsmittels mit 1000 Hz bei höheren Temperaturen ausgeprägter als mit 50 Hz, wofür als Beispiel das Flüssigkeitspaar KJ haltiger Methylalkohol–Methylalkohol im Gefäß mit „G 3"-Diaphragma genannt sei.

4. Die Wirkung der höheren Frequenz, das Lösungsmittel emporzuheben, ist für das „G 3"-Diaphragma stärker als für das „G 4"-Diaphragma ausgeprägt, was Messungen mit dem Flüssigkeitspaar KJ enthaltendes Azeton–Azeton beweisen.

5. Aus den Abb. 1 und 2 geht schließlich hervor, daß diejenige Frequenzen bei welcher die Umkehr der Strömungsrichtung für das „G 3"- und für das „G 4"-Diaphragma eintritt, sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Die Ergebnisse können mit der früheren Erklärung (2) gedeutet werden. Hiernach soll die Ladungsverteilung in der Kapillare (Abb. 3), wie sie insbesondere bei niedrigeren Temperaturen gültig ist, bei der die Wärmebewegung die Verteilung nicht stört, die maßgebende Rolle spielen. Es bildet sich in der Schicht 2 an jener Stelle, an der sie an die Schicht 3 grenzt, ein Minimum der Ladungsdichte und ein Maximum der DK. Wegen des DK-Gradienten entstehen im elektrischen Feld ponderomotorische Kräfte, deren Resultante ($K_2 - K_1$) nach dem Lösungsmittel zu gerichtet ist.

Bei höheren Temperaturen können sich die Schichten 2 und 3 infolge der Wärmebewegung nicht so gut ausbilden, so daß in solchen Fällen die K_1-Kraft überwiegt. Auf Grund dieses Bildes besitzt unter Einwirkung eines Wechselfeldes – im vollständigen Einklang mit der Erfahrung – bei niederen Temperaturen das Lösungsmittel und bei höheren die Lösung eine stärkere Neigung zum Emporsteigen.

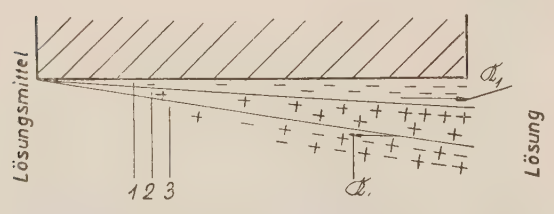


Abb. 3. Die Doppelschicht im Inneren der Kapillare, an deren einer Seite sich Lösung, an deren anderer Lösungsmittel befindet

Die stärkere oder schwächere Ausbildung der beiden Schichten hängt aber nicht allein von der Wärmebewegung, sondern auch von der Frequenz ab. So wird die in der Kapillare befindliche Flüssigkeit unter Wirkung der Wechselspannung infolge der Gleichstromelektroosmose einer schwingenden Bewegung unterworfen, die Entwicklung der Schichten also gestört. Bei niederer Frequenz (50 Hz) sind die Amplituden der schwingenden Bewegung verhältnismäßig groß, bei höherer Frequenz jedoch – wegen der Trägheit der Flüssigkeitssäule – kleiner. Somit wird der störende Einfluß mit höherer Frequenz geringer. Dies erklärt die unter 1. und 2. mitgeteilten Beobachtungen. Ebenfalls läßt sich verstehen, daß bei den in Tab. 2 genannten Flüssigkeitspaaren bei höherer Frequenz die schlechter leitende Flüssigkeit eine stärkere Neigung zum Emporsteigen aufweist. Die Schichtung wird sich nämlich besser auf Seiten der besser leitenden Flüssigkeit entwickeln, und die Wechselspannung von höherer Frequenz wird diese Entwicklung weniger stören. All das erklärt somit auch den unter 3. erwähnten Wärmeeinfluß.

Zur Erklärung der unter 4. beschriebenen Erscheinung muß man in Betracht ziehen, daß wegen des kleineren Kapillardurchmessers beim Diaphragma „G 4" bei gleicher Wechselspannung mit einer stärkeren Wärmeentwicklung zu rechnen ist wie für das „G 3"-Diaphragma.

Was schließlich den fünften Punkt anbelangt, ist die Menge der in den Kapillaren befindlichen Flüssigkeiten im Falle beider Diaphragmen genügend groß, so daß sich die Trägheit bereits bei niederer Frequenz bemerkbar macht.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, in welcher Weise die Strömungsrichtung bei der Wechselstromelektroosmose von der Frequenz der Wechselspannung abhängt. Wenn von der bei + 15 °C mit einer Wechselspannung von 50 Hz ablaufenden Elektroosmose ausgegangen wird, so beeinflußt eine Erhöhung der Frequenz die Wechselstromelektroosmose genau so wie eine Erniedrigung der Temperatur. Mit Hilfe der früher gegebenen Erklärung kann auch die Frequenzabhängigkeit gedeutet werden.

Schrifttum

1) *László, Z.*, Kolloid-Z. **121**, 157 (1951).
2) *László, Z.*, Kolloid-Z. **151**, 52 (1957).

Aus dem Pilot-Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und Nagoya Branch of Aichi Gakugei University, Nagoya-Aichi (Japan)

Über die Farbstoffe, die spontan zerspringen

Von Tominosuke Katsurai, Michinobu Kato und Kôzô Sone

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. August 1957)

Es gibt wenige aber sehr merkwürdige Farbstoffe, die im festen Zustand bei Stehenlassen in Luft spontan zerspringen. Zwei sind besonders bekannt, Orient Soluble Blue OBC (1) und Orient Nigrosine BR (2). Da bisher keine Untersuchungen über diese Erscheinung ausgeführt zu sein scheinen, möchten wir hiermit unsere Ergebnisse mitteilen.

Die Farbstoffe, in grobkörniger Form in Blechflaschen von der Fabrik geliefert, wurden zerkleinert, die Teilchen etwa von der Größe circa 1 mm ausgewählt, in der Glasflasche luftdicht aufbewahrt und davon die Proben entnommen.

Wenn wir eine kleine Menge dieser Farbstoffteilchen innerhalb eines Kreises von 2∼3 cm ⌀ auf Papier streuen, finden wir, daß sie nach einigen Minuten lebhaft zu zerspringen beginnen und daß dieses Verhalten bei Farbstoff (2) viel lebhafter als bei (1) ist. Die den Kreis überspringenden Teilchen liegen radialsymmetrisch verteilt, d. h. die Richtungen der zerspringenden Teilchen sind völlig statistisch. Das Zerspringen des einzelnen Teilchens findet sukzessiv statt. Ein Teilchen zerfällt in kleinere Teilchen, durch weiteres Zerspringen in noch kleinere, und die Entfernung der zersprungenen Teilchen vom Zentrum des Kreises nimmt zu. Die maximal auftretende Entfernung ergibt sich zu 70∼80 cm nach 5 Stunden im Falle von (1) und nach einer halben Stunde im Falle von (2). Das Springen nach oben ist auch beachtlich. Es gibt immer einige Teilchen, die über die Wand eines Becherglases von 2 Liter zu springen vermögen. Unter den zersprungenen Teilchen finden wir stets einige, die wie Glassplitter scharfeckig sind.

Das Zerspringen hört im Vakuum und in trockener Luft auf und wird mit Wasserdampf beschleunigt. Wenn man z. B. die Probe auf dem über die Porzellanplatte im Exsikkator gestellten Papier zerspringen läßt, hört das Zerspringen bei Evakuieren auf, und dieser Zustand ist stabil. Mit trockener Luft anstatt des Vakuums erhält man dasselbe Resultat. Wird die Probe wieder an normale Luft gebracht, fängt das Zerspringen wieder an. Mit Wasser am Boden des Exsikkators wird das Zerspringen viel lebhafter als an bloßer Luft.

Alle diese Tatsachen dürften andeuten, daß eine Absorption von Feuchtigkeit Ursache des Zerspringens ist, und Oxydation zumindest keine große Rolle spielt. In Einklang mit dieser Annahme sehen wir, daß das Zerspringen im Dampf organischer Lösungsmittel aufhört, die die Farbstoffe nicht auflösen: Äthylalkohol, Azeton, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol. Übrigens hört das Zerspringen auch in Luft von 100 °C auf.

Die Farbstoffe sind hygroskopisch. Der Farbstoff (1) löst sich im Wasser von ca. gleichem und (2) von dreifachem Gewicht auf. Infolge der Hygroskopizität nimmt ihr Gewicht mit der Zeit zu, zunächst proportional, dann langsamer bis zur Sättigung (siehe Abb. 1*a*). Farbstoff (1) Zimmertemperatur = 12 ∼ 14 °C, Feuchtigkeit der Luft = 69 ∼ 75%, Gewichtszunahme in %. Das Zerspringen findet beim Durchlaufen des geradlinigen Teiles der Kurve *a* statt, wird allmählich schwächer und hört endlich auf. Die Gewichtszunahme aber schreitet weiter fort, sogar nach Aufhören des Zerspringens. Durch Feuchtigkeitsabsorption ändern sich die spezifischen Gewichte der Farbstoffe wie folgt.

Farbstoffe	s_0	s	Δs, %	ΔV, %
(1)	1,54	1,40	9,4	10,4
(2)	1,52	1,4	7,2	5,1

s_0 = spezifisches Gewicht der neuen Probe,

s = spezifisches Gewicht der mit Feuchtigkeit gesättigten Probe,

$\Delta s = \left(\frac{s_0 - s}{s_0}\right) \times 100$ = Relative Abnahme des spezifischen Gewichts,

$\Delta V = \left\{\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s_0}\right) \Big/ \frac{1}{s_0}\right\} \times 100$ = Relative Zunahme des spezifischen Volumens.

[1]) Blauer, saurer Triphenylmethan-Farbstoff. Vgl. Colour Index, Vol. I, 1239 (1956), C. I. 42755, Acid Blue 22.

[2]) Schwarzer, saurer Hydroxyketon-Farbstoff. Vgl. Ibid. S. 1376, C. I. 50420, Acid Black 2. Diese Farbstoffe wurden freundlichst von Herrn Eiji Takahashi, Orient Chem. Co., Osaka (Japan) geliefert.

Kalorimetrische Messungen ergaben, daß die Feuchtigkeitsabsorption exotherm verläuft. Die Geschwindigkeiten der Feuchtigkeitsabsorption und der Wärmeentwicklung sind größer für (2). Es gelang aber nicht, die durch Feuchtigkeitsabsorption inaktiv (zerspring-unfähig) gewordenen Farbstoffe durch Trocknen in Luft von 100°C aktiv (zerspringfähig) werden zu lassen. Um die „aktiven" Farbstoffe wieder herzustellen, ist es notwendig, die inaktiven Farbstoffe in Wasser vollständig aufzulösen und die Lösung bei 100°C einzudampfen.

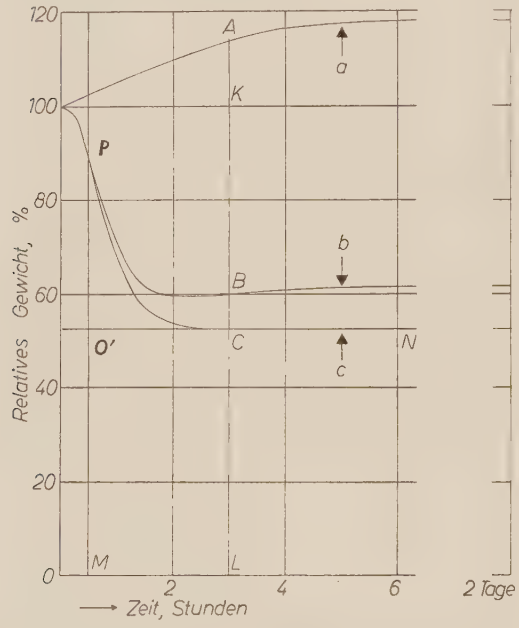


Abb. 1. Prozentuale Gewichtsänderung eines zerspringenden Farbstoffes. Erklärung siehe Text

Wenn wir den Farbstoff in einem offenen Gefäß wiegen, finden wir naturgemäß, daß ihr Gewicht als Funktion der Zeit abnimmt. Durch Verfolgung der Abnahme kann eine scheinbare Reaktionsordnung des Zerspringprozesses bestimmt werden. Als Beispiel sei das Ergebnis für den Farbstoff (1) graphisch dargestellt (Abb. 1, *b*). Anfangsgewicht der Probe = 0,520 g, Durchmesser der Schale = 28 mm. Die Zimmertemperatur und die Feuchtigkeit waren dieselbe wie im Falle von *a*. Die Gewichtsminderung ist ebenfalls prozentual ausgedrückt. Zuerst nimmt das Gewicht allmählich und dann schnell ab. Es wird schließlich konstant und nimmt dann wieder ein wenig zu. Da das Gewicht der in der Schale bleibenden Probe auch durch Absorption der Feuchtigkeit mit der Zeit zunimmt, muß die Kurve *b* in bezug auf diese Zunahme korrigiert werden. Diese Korrektur ist mittels der Kurve *a* möglich, entsprechend der Relation

$$\frac{CL}{BL} = \frac{KL}{AL} \qquad [1]$$

für jeden Punkt.

Der allgemeine Verlauf der Kurven *b* und *c* ist ähnlich. Der einzige Unterschied liegt darin, daß die letztere sich mit der Zeit einem konstanten Wert nähert. Die Kurven *b* und *c* besitzen Wendepunkte. Wenn der Anlaufvorgang vernachlässigt wird, läßt die Kurve *c* den Reaktionsverlauf als

$$-\frac{dw}{dt} = kw^n \qquad [2]$$

beschreiben, wobei

w = effektives Gewicht, d. h. das Gewicht der Teilchen, die durch Zerspringen die Schale verlassen,

k, n = Konstanten

sind.

Um die Reaktionsordnung abzuschätzen, verschieben wir den Ursprungspunkt von O zu O' (O' = Schnittpunkt des Lotes durch den Wendepunkt P und der Tangente an die Basis der Kurve *c*). $PO'N$ ist die gewünschte Koordinate in Bezug auf die effektiven Gewichte, wobei

OM = Anlauf

$O'M$ = das Gesamtgewicht der inaktiven Teilchen, die nach dem Aufhören des Zerspringens in der Schale bleiben,

darstellt.

Durch graphische Rechnung aus der Kurve *c* bekommen wir $n = 0{,}64 \doteqdot 2/3$, also

$$-\frac{dw}{dt} = kw^{2/3}. \qquad [3]$$

Das Verhalten des Farbstoffes (2) in bezug auf das effektive Gewicht kann natürlich auch durch diese Gleichung ausgedrückt werden ($n = 0{,}66$). Die Gleichung deutet an, daß, während der aktiven Periode, die Häufigkeit des Zerspringens proportional der Oberfläche der Teilchen ist. Es scheint, daß die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Farbstoffmolekülen der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist.

Zusammenfassung

Es wurde zuerst bestätigt, daß das spontane Zerspringen der zwei Farbstoffe, Orient Soluble Blue OBC und Orient Nigrosine BR durch Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft verursacht wird.

Der Vorgang des Zerspringens wurde reaktionskinetisch behandelt. Die scheinbare Reaktionsordnung wurde bestimmt und ihre Bedeutung diskutiert.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die **Priorität**. *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* **deutlich** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 7 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* **F. H. Müller**, *Marburg/L., Calvinstraße 14.*
Herausgeber und Verlag

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris (France)

Note sur l'équation d'état des couches superficielles monomoléculaires ionisées

Réponse à M. T. A. J. Payens

Par Mme. Lisbeth Ter Minassian-Saraga

(Eingegangen am 22. Dezember 1957)

L'isotherme des couches superficielles ionisées a été récemment établie expérimentalement[1]) pour le chlorure de stéaryl-triméthyl-ammonium ($C_{18}Cl$) étalé à la surface de l'eau distillée, à la température ordinaire. Aux très grandes dilutions tout se passe comme si les deux ions contribuaient à la pression superficielle (p). A la limite, la loi qui représente la variation de p en fonction de la densité superficielle δ en paires d'ions (un ion positif et un ion négatif) par cm² prend la forme suivante:

$$p = 2\,kT\,\delta$$

où k est la constante de *Boltzmann* et T la température absolue.

L'interprétation que nous avons proposée fait intervenir d'une part l'hypothèse classique de Mlle *A. Pockels*[2]), à savoir que la pression superficielle est une pression «osmotique» superficielle, et d'autre part le fait de la dissociation complète en surface (en ions Cl^- et $(Cl_{18})^+$) qui produit ainsi deux unités par molécule.

M. Payens propose[3]) d'établir l'équation d'état des couches ionisées en intégrant d'une manière particulière la relation de Gibbs établie pour une solution d'électrolyte 1–1, dont la phase volumique se trouve à un potentiel électrique constant pris arbitrairement égal à zéro.

Soient $\tilde{\mu}_-$ et $\tilde{\mu}_+$ les potentiels *électrochimiques* des ions de l'électrolyte; la relation de *Gibbs* s'écrit:

$$dp = \delta_+\, d\tilde{\mu}_+ + \delta_-\, d\tilde{\mu}_- \qquad [1]$$

δ_+, δ_- étant les densités superficielles respectives de chacun des deux ions.

Pour des raisons d'électroneutralité de la phase superficielle et de la phase volumique, les conditions suivantes sont réalisées:

$$\text{(a)}\quad \delta_+ = \delta_- \qquad [2]$$
$$\text{(b)}\quad c_+ = c_-$$

c_+ et c_- étant les concentrations moléculaires en volume, des ions.

Dans le modèle envisagé par *M. Payens*, les ions négatifs se trouvent à la surface, les ions positifs constituant la couche diffuse sous-jacente.

Dans ces conditions, une différence de potentiel électrique s'établit entre la surface et le sein de la solution, comme conséquence de la distribution hétérogène des charges. Si le potentiel électrique à l'intérieur de la solution est arbitrairement pris égal à zéro, il est égal à $\Delta\psi$ à la surface ou se trouvent les ions négatifs.

On substitue dans (1) à la place du potentiel électrochimique l'expression suivante bien connue[4]):

$$\tilde{\mu}_- = \mu_- + e\Delta\psi \qquad [3]$$

où e est la charge de l'ion (monovalent) superficiel et où μ_- est le potentiel *chimique* local dépendant, à température donnée, de la concentration en ions négatifs de la couche. Dans les couches très diluées, on a:

$$\mu_- = \mu^0_- + kT \ln \delta_- . \qquad [4]$$

M. Payens ne traite pas de la même manière l'ion compensateur.

Après élimination de $\tilde{\mu}_-$ entre (3) et (1) et intégration il obtient l'équation d'état suivante:

$$p = \left[\int_0^{\Delta\psi} \delta_-\, e\, d\psi\right]_{\Sigma_j \tilde{\mu}_j} + \left[\int_{\mu^0_-}^{\mu_-} \delta_-\, d\mu_-\right]_{\Delta\psi=0,\,\tilde{\mu}_+} + \left[\int_{\tilde{\mu}^0_+}^{\tilde{\mu}_+} \delta_+\, d\tilde{\mu}_+\right]_{\Delta\psi=0,\,\mu^0_-} . \qquad [5]$$

Notons immédiatement que le calcul qui conduit de la relation (1), par intégration, à l'équation (5) est critiquable, car l'auteur prend la différence de potentiel $\Delta\psi$ comme variable (voir l'indice $\Delta\psi = 0$ du terme dernier de [5]), ce qui n'est évidemment pas légitime en l'absence d'un champ extérieur.

Ceci conduit *M. Payens* à admettre que *lorsque* $\Delta\psi = 0$ *l'adsorption des ions compensateurs est nulle* ($\delta_+ = 0$) *sans que celle des ions superficiels ne soit affectée.*

Le dernier terme de [5] disparaît et *M. Payens* obtient son équation d'état:

$$p = kT\,\delta_- + \int_0^{\Delta\psi} \delta_-\, ed\,\psi \qquad [6]$$

où l'intégrale est du second ordre en δ_-.

La contribution électrostatique (dernier terme) mise à part, la contribution au «mouvement Brownien» des ions de la couche serait simplement $kT\delta_-$.

Cette conclusion est déjà contenue implicitement dans l'hypothèse de *M. Payens*, $\delta_+ = 0$. En effet, si l'on

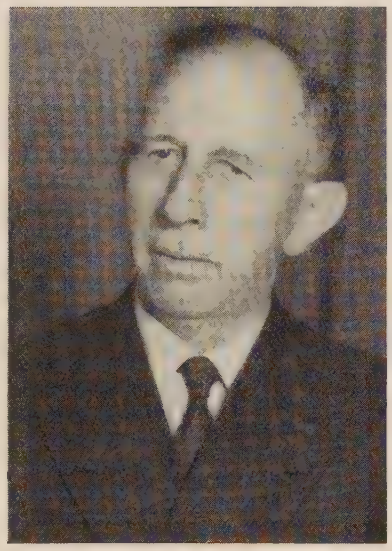
[1]) *L. Ter Minassian-Saraga*, Proc. of 2nd. Int. Congress of Surface Activity (à paraître).
[2]) *Agnès Pockels*, Nature **43**, 437 (1891).
[3]) *T. A. J. Payens*, Kolloid-Z. **153**, 57 (1957).
[4]) *E. A. Guggenheim*, Thermodynamics (Amsterdam 1949).

admet que l'adsorption des ions compensateurs (ici ions positifs) est nulle, on élimine de ce fait leur contribution à la pression superficielle, d'où la relation [6].

Il nous semble que l'hypothèse soulignée est difficile à justifier. Si nous admettons que les ions compensateurs ne viennent pas s'adsorber, que l'atmosphère diffuse constituée par ces ions ne se forme pas, la nappe superficielle est constituée par des ions de même signe (ici ions négatifs). Un tel système ne pourrait pas être stable à moins que l'on ne porte la solution, par rapport à une plaque chargée et parallèle à la surface, à un potentiel électrique tel que les ions compensateurs soient écartés de la surface.

Patentberichte

Zum 70. Geburtstag von Dr. Bruno Waeser



Bruno Waeser feiert am 21. Januar die 70. Wiederkehr seines Geburtstages. Waeser hat sich seit mehr als drei Dezennien äußerst verdient gemacht als Erfinder und Schriftsteller auf zahlreichen Gebieten der chemischen Technologie. Als Schüler von Liebermann und Arndt befruchtete er die Technik zunächst durch elektro-chemische Arbeiten, wie der elektrolytischen Ölsäurehydrierung und Chloralkalielektrolyse. Dann wandte er sich der Düngemittelindustrie zu und veröffentlichte wertvolle Arbeiten zur Ammoniak- und Salpetersäuresynthese. Hier führte ihn der Weg über die Schwefelsäurefabrikation zur Betriebschemie, dem chemischen Apparatebau, Problemen des Rostschutzes und chemischen Pflanzenschutzes.

Den Lesern der Kolloid-Zeitschrift ist er bestens bekannt durch seine seit Jahren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Beiträge über die Fortschritte einzelner Sparten der chemischen Technologie, auf Grund der in den Patentschriften niedergelegten Erfahrungen vom Gesichtspunkt des Kolloid-Chemikers aus betrachtet.

Es ist bedauerlich, daß Bruno Waeser, der als freischaffender Chemiker früher in Berlin und jetzt in Elmshorn wirkt, nur wenige Semester nach dem 2. Weltkrieg in Hamburg sein tiefes Wissen und seine vielfältigen Erfahrungen der akademischen Jugend an der Universität Hamburg vermitteln konnte; uns bleibt nur zu hoffen übrig, daß dem Jubilar noch viele Jahre unverminderter Schaffenskraft gegönnt sind und wir uns noch manche wertvolle Anregung aus dem reichen Schatze seiner Erfahrungen erhoffen dürfen.

J. Reitstötter (München)

Buchbesprechungen

Steric Effects in Organic Chemistry (Sterische Effekte in der organischen Chemie). Herausgegeben von *M. S. Newman*-Columbus. VII, 710 Seiten mit 57 Abbildungen (New York 1956, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 12.50.

Die stürmische Entwicklung der theoretischen organischen Chemie wird in den kommenden Jahren die Bedeutung der umfassenden Darstellungen hinter der der Monographien mit sorgfältig gewählter engerer Zielsetzung zurücktreten lassen.

Der Einfluß sterischer Faktoren auf Eigenschaften und Reaktionen organischer Verbindungen ist altbekannt; in seltsamer Diskrepanz zur Fülle der Einzelbeobachtungen steht hier die bescheidene Zahl von gesicherten, allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten. Das ergibt sich deutlich etwa aus der Neigung des Praktikers, an räumliche Effekte erst zu denken, wenn seine Reaktion *nicht* geht. Die sterische Hinderung wurde vielfach als Sündenbock für experimentelle Mißerfolge verantwortlich gemacht.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen bändigt *M. S. Newman* in dem vorliegenden Werk das große Material über sterische Effekte; er bietet es dem Leser in übersichtlicher Klassifikation und glänzender theoretischer Interpretation. Nichts kann besser vom Wert dieser Monographie überzeugen als das Verzeichnis der Kapitel und ihrer Autoren:

W. G. Dauben und *K. S. Pitzer:* Conformational Analysis; *E. L. Eliel:* Substitution at Saturated Carbon Atoms; *George S. Hammond* and *M. Frederick Hawthorne:* Steric Effects in

Aromatic Substitution; *M. S. Newman:* Additions to Unsaturated Functions; *D. J. Cram:* Intramolecular Rearrangements; *D. J. Cram:* Olefin Forming Elimination Reactions; *H. H. Wassermann:* Cleavage Reactions of the Carbon-Carbon Bond; *G. F. Wright:* Steric Effects among the Common Organometallic Compounds; *G. S. Hammond:* Steric Effects on Equilibratetd Systems; *M. S. Newman:* Molecular Complexes and Molecular Asymmetry; *L. L. Ingraham:* Steric Effects on Certain Physical Properties; *F. H. Westheimer:* Calculation of the Magnitude of Steric Effects; *R. W. Taft:* Separation of Polar, Steric, and Resonance Effects in Reactivity.

Druck und Wiedergabe der Stereoformeln sind zu loben. Das Buch ist zur erschöpfenden Orientierung wie als Nachschlagewerk so wertvoll, daß man es sich griffbereit auf dem Bücherbord jedes organischen Chemikers wünschen möchte.

R. Huisgen (München)

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. 2. Auflage. Von *R. Houwink*-Delft. XVI, 378 Seiten mit 238 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1957, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 35,–.

Nach einem unveränderten Neudruck der ersten Auflage 1950 wurde nun eine zweite deutsche Auflage veröffentlicht. In dieser ist ein Kapitel über praktische Wertbestimmung von Metallen neu eingefügt. Außerdem sind im § 35, früher § 31 Änderungen angebracht, die dem jetzigen Stand der Theorien der Kautschukelastizität Rechnung tragen sollen.

Der Wert des Buches ist, wie auch die Notwendigkeit weiterer Drucke oder Auflagen zeigt, unbestritten. Insofern muß die Neuauflage, die dafür sorgt, daß das Buch an ausreichend vielen Orten verfügbar ist, begrüßt werden.

Man darf aber nicht vergessen, daß bei einem Gebiet von derart stürmischer Weiterentwicklung die einfache Ergänzung des Buches unter im wesentlichen ungeänderter Übernahme des bisherigen Inhalts seine Problematik in sich trägt. Z. B. schält sich die heute voll ausgebaute statistisch-kinetische Theorie der Kautschukelastizität als ein Angelpunkt des Verständnisses des Verhaltens der Hochpolymeren insgesamt heraus. Bei den Metallen sind neuere Entwicklungen über den Mechanismus der sogenannten *Frank-Read*-Quellen bei der Verfestigung nicht erfaßt. Die Kaltverstreckung und die Folgerungen des Zusammenspiels thermischer mit mechanischen Effekten würde man der neuesten Erkenntnis entsprechend ebenfalls gern in einem derartigen Buch, wenigstens in Fußnoten, wiederfinden. Ebenso gehört heute einiges der Vorstellungen über dynamisches Verhalten in den Bereich des Buches.

So löst eine Abfassung einer Beurteilung eine gewisse Zwiespältigkeit beim Rez. aus. Einerseits möchte er die ursprüngliche Fassung, die ihm persönlich – und sicher ebenso vielen anderen – außerordentliche Anregungen vermittelt hat, möglichst wenig verändert sehen, während andererseits das jetzige Gesamtwissen eine erhebliche Umformung, nicht möglich ohne Umfangsvermehrung, erwünscht scheinen läßt. Es sollte die Aufzählung der alten Kautschuktheorien z. B. nicht entfallen, weil sie noch immer zum Nachdenken Anlaß geben können. Die Neuauflage ist nicht derart anders, daß Rez. die erste Auflage beiseitelegen möchte; sie ist aber sehr willkommen, falls jemand die erste Auflage nicht besitzt. *F. H. Müller* (Marburg)

Die Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft und Medizin. Von *A.* und *O. Selawry*-Stuttgart. Mit einer Einführung in die kristallographischen Grundlagen von *A. Neuhaus*. XL, 232 Seiten mit 131 Abbildungen, 11 Tafeln und 32 Tabellen (Stuttgart 1957, Gustav Fischer Verlag). Preis: geb. DM 43.—.

Biokristallographische Vorgänge und Erscheinungen gewinnen in diesem Jahrzehnt neues Interesse und ungeahnte Bedeutung. Sie sind das Ergebnis von Wechselbeziehungen zwischen anorganischem Material und organischen Verbindungen des biologisch-medizinischen Bereichs. Auf die generelle Grundlage einer genetischen Deutung hat Ref. vor kurzem in den „Naturwissenschaften" hingewiesen. Sie besteht in dem Korrespondenzprinzip einer Strukturverwandtschaft der Stoffe von sehr gestufter Rangfolge. Dieses Prinzip mag wegleitend werden für eine Systematik auf genetischer Grundlage, die weit über *Haeckels* und auch *W. J. Schmidts* „Biokristall" hinausreichen wird, in dessen Begriff erstmalig die Erkenntnis der eindeutigen Milieuabhängigkeit und seiner reproduzierbaren Spezifität klar zum Ausdruck gebracht war. Erscheinungsmäßig ist mit dieser Abhängigkeit „in vivo" eine charakteristische, meist starke gestaltliche Änderung der anorganischen, in die Lebensvorgänge einbezogenen Komponente in ihren Einzelindividuen wie auch deren Aggregationen verbunden.

Eine solche Erscheinung kann auch außerhalb des Organismus „in vitro" beobachtet werden. Dies ist im Grunde aus „Kristalltracht"studien der Kristallographen seit mehr als $1^1/_2$ Jahrhunderten bekannt, und solche Studien können naturgemäß die experimentelle sichere Bestätigung der behaupteten genetischen Begründung erbringen. Nach Ansicht des Ref. gehörten neben anderen kristallographisch-medizinischen Testen auch die umstrittenen, zunächst unter anthroposophischen Perspektiven gesehenen „Blutkristallisationen" von *Steiner* und *Pfeiffer* immer in diesen Bereich angewandter Biokristallographie. Sie werden in dem vorliegenden Werk zum ersten Male der Öffentlichkeit in einer Form dargeboten, die eine Möglichkeit des Abwägens und der Stellungnahme vom kritischen naturwissenschaftlichen Standpunkt aus eröffnet. Es ist ein Verdienst des Verlages und von Prof. *Neuhaus* (Bonn), das während $1^1/_2$ Jahrzehnten erarbeitete und zusammengetragene Material von *Alla Selawry* und *Oleg Selawry* der Beurteilung vorzulegen.

Den Naturwissenschaftlern wird wohl überhaupt erst durch eine wissenschaftliche Einführung von *Neuhaus* der Weg für ein sinnvolles Verständnis des Materials der „diagnostischen" Kristallisationsmethode, für ihre Zuständigkeit und ihre Grenzen geebnet. Sie zeigt die eingangs erörterten Zusammenhänge auf und deutet uns dies neue Beispiel einer vergleichenden Morphologie (im Sinne *Goethes* und der Modernen *P. Niggli, W. Troll, K. L. Wolf*). Ref. stimmt dem rückhaltlos zu, daß die Methode berechtigt und sinnvoll ist – so es sich in der Tat um „Ganzheiten" handelt –, daß die aufgefundenen Kupferchlorid-Gefügekristallisationen auf morphologischem Wege zu analysieren und zu „determinieren" sind, um so die Entscheidung für die diagnostische Verwertbarkeit in der Medizin vorzubereiten.

Freilich wird, so optimistisch man wie Ref. selbst in dieser Hinsicht auch denken mag, noch lange Zeit vergehen und viel systematische experimentelle Arbeit geleistet werden müssen, bis

im Sinne der exakten Grundlagenforschung, angesichts der vorliegenden, physikalisch-chemisch gesehen, hochkomplexen polynären Systeme, die Ätiologie dieser Effekte, d. h. eine eindeutige Zuordnung nach dem eingangs gekennzeichneten Korrespondenzprinzip, die jeweils spezifische Ursache der beobachteten spezifischen und angeblich bereits als „reproduzierbar" erkannten Gestaltänderungen gegenüber einem „Normalfall" (bzw. einem „Idealgefüge") klar erkannt ist. Nach einer sehr klaren und übersichtlichen Darstellung der kristallographischen Grundlagen zum Verständnis dieser kristallographischen Phänomene hat *Neuhaus* selbst schon in seiner Einführung für das Kupferchlorid die Anfänge einer solchen experimentellen Methodik gekennzeichnet. Weitere Untersuchungen hierüber scheinen im Gange zu sein.

Bei den meisten Lesern wird derzeit indes das mit zahlreichen Bildern, Tabellen und Diagrammen ausgestattete Material trotz seiner Fülle und Reichhaltigkeit noch starken und berechtigten Zweifeln begegnen. Sie beziehen sich sowohl auf die eindeutige „Reproduzierbarkeit", wozu nach der klaren Kennzeichnung von *Neuhaus* neben den primären grundsätzlichen Fragen einer „induzierten" Kristallogenese auch der Struktur- und Dispersitätszustand wie die Verteilung der zunächst als Agens verantwortlich gemachten Proteine des Eiweiß gehören, auf die morphologische Deutung – bei dem verwirrenden Gefüge dieser komplexen Aggregatkristallisationen mit seinen gerad- und krummstrahligen Büscheln, mit ihren Verzweigungswinkeln und „Vakuolen", den Kreuzen und Sternen vermag selbst der Geübte kaum in allen Fällen die Typen als eindeutig different anzuerkennen –, wie schließlich auf die schon heute gezogenen weittragenden medizinischen Folgerungen. Hierüber etwas zu sagen, steht dem Naturwissenschaftler ohnedies nicht zu. Doch kann die Distanzierung von jeglicher Begründung auf antroposophischer Grundlage, wie sie von den Verff. im Nachwort wiederum versucht wird, nicht streng genug betont werden. Derjenige, der die Grundlagen der hiervon gereinigten Idee als richtig erkannt zu haben glaubt, gibt solcher Sache dann gewiß seine guten Wünsche zum Gelingen mit auf den Weg.

H. Seifert (Münster)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Booij, H. L. und *H. G. Bungenberg de Jong*-Leiden: **Biocolloids and Their Interactions** (Protoplasmatologia, Band 1/2). IV, 162 Seiten mit 159 Abbildungen (Wien 1957, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 52,—.

Cassidy, H. G.-New Haven, Conn.: **Fundamentals of Chromatography** (Technique of Organic Chemistry, Vol. X). XVII, 447 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York-London 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 9.75.

Gray, T. J., D. P. Detwiler, D. E. Rase, W. G. Lawrence, R. R. West und *T. J. Jennings*-New York: **The Defect Solid State.** VII, 511 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York-London 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 11.—.

Green, H. L. und *W. R. Lane:* **Particulate Clouds, Dusts, Smokes and Mists.** XIX, 425 Seiten mit 123 Abbildungen und 56 Tabellen (London 1957, E. & F. Spon Ltd.). Preis: geb. $ 70.—.

Sjöstrand, F. S. und *J. Rhodin*-Stockholm: **Electron Microscopy** (Proceedings of the Stockholm Conference September 1956.) XI, 354 Seiten mit 673 Abbildungen und 21 Tabellen (Stockholm 1957, Almquist & Wiksell.) Preis: kart. SKr. 80,—.

Waeser, B.-Elmshorn: **Chemische Fabrikpraxis.** XVI, 313 Seiten mit 19 Abbildungen (Berlin 1957, Chemisch-technischer Verlag Dr. Gustav Bodenbender). Preis: geb. DM 24,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Martienssen, W. (I. Physik. Inst. d. Univ. Göttingen). **Über die effektive Masse von Elektronen in Kristallen.** (Naturwiss. **44**, 581–584, 1957.)

Der Literaturbericht bespricht nach einleitenden Betrachtungen der Bedeutung der effektiven Masse für die elektronischen Eigenschaften der Kristalle die Bestimmung der Größe aus der Zyklotronresonanz und behandelt dann die Aufspaltung der optischen Eigenabsorption im Magnetfelde und wasserstoffähnliche Spektren von Verunreinigungen in Halbleitern. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Casassa, E. F. (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Näherung zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten in Lösung von Hochpolymeren.** (J. Chem. Phys. **27**, 970–971, 1957.)

Vorschlag einer Näherungsberechnung des 2. Virialkoeffizienten, wobei man den Kontakt zwischen zwei in Wechselwirkung stehenden Segmenten zweier verschiedener Moleküle zum Ausgangspunkt der Betrachtung der gleichzeitig verlaufenden Wechselwirkungen der restlichen intermolekularen Segmentpaare nimmt. Bei der hier notwendigen Berechnung von Reihen werden bestimmte Vereinfachungen vorgenommen, die die Summierung ermöglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kuhn, W. (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Basel, Schweiz). **Zeitbedarf der Längsteilung von miteinander verzwirnten Fadenmolekülen.** (Experientia **13**, 301–307, 1957.)

Der Zeitbedarf für eine Longitudinalspaltung durch *Brown*sche Bewegung wird für ein sehr langes Teilchen behandelt, das aus zwei oder mehr Fäden besteht, die sehr oft miteinander verzwirnt sind und eine Doppelspirale bilden. Es läßt sich zeigen, daß sich durch partielle Rotation oder Torsion um die Spiralachse verhältnismäßig schnell ein Abbau erreichen läßt, wobei zunächst eine Auflockerung der Spiralstruktur eintritt und sich die Komponenten anschließend durch *Brown*sche Translationsbewegung trennen. Zur Trennung einer Doppelspirale mit 900 Windungen längs einer

Ganghöhe von $3{,}4 \times 10^{-7}$ cm und mit 3×10^{-4} cm Radius, wie sie etwa im Falle der Desoxyribonukleinsäure (DNS) vorliegt, sind nach dem diskutierten Mechanismus etwa 50 bis 80 Sekunden erforderlich. Zur gliederweisen Abwicklung der gleichen Spirale wären dagegen ungefähr 150 Tage notwendig. Die Betrachtungen werden mit von *Alexander* u. *Stacey* veröffentlichten Versuchen an DNS in Beziehung gesetzt. Auf die Bedeutung der optischen Asymmetrie für den Zeitbedarf dieser Spaltungsvorgänge und damit für das praktische Verhalten der in Organismen vorkommenden hochmolekularen Verbindungen wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Joerchel, D. (Fritz-Haber-Inst. d. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Beugungs-Mikroskopie polydisperser Systeme. II. Experimenteller Teil und Auswertung.** (Z. Naturforsch. **12a**, 200–212, 1957.)

Auswerteverfahren wurden entwickelt, nach denen die Strukturparameter (mittlerer Teilchenradius, Polydispersität, Packungsdichte) berechnet werden können. Sie stimmen im Rahmen der Meßfehler gut mit den wahren, durch Auszählung aus den Modellen gewonnenen Daten überein. Die für den dreidimensionalen Fall analogen Formeln werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Joerchel, D. (Fritz-Haber-Inst. d. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Beugungs-Mikroskopie polydisperser Systeme. I. Interferenztheorie eines Haufwerkes globulärer Partikel.** (Z. Naturforsch. **12a**, 123–140, 1957.)

Die Analogie zwischen Röntgen- und lichtoptischen *Fraunhofer*schen Beugungsdiagrammen wird dazu benutzt, die Röntgenkleinwinkelstreuung von Systemen regellos verteilter globulärer Partikel mit *Maxwell*-artiger Größenstatistik zu untersuchen. Für den zweidimensionalen Fall von Kreisscheibchen wird die *Hosemann*sche Interferenztheorie polydisperser Haufwerke derart erweitert, daß die Streuformeln sowohl die sogenannte kontinuierliche Kleinwinkelstreuung („Festkörper vom Gastyp") zu beschreiben vermögen, die mit wachsendem Streuwinkel monoton abnimmt, wie auch die diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung („Festkörper vom Flüssigkeitstyp"), solange höchstens ein diffuses Flüssigkeitsmaximum auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lifson, S. (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Verbesserte Näherung zur Berechnung des Potentials kugelförmiger Polyelektrolytmoleküle in Lösung.** (J. Chem. Phys. **27**, 700–701, 1957.)

Eine verbesserte Näherungslösung der Gleichung von *Poisson-Boltzmann* wird für den Fall kugelförmiger Polyelektrolyte vorgeschlagen. Sie wird verglichen mit den Ergebnissen einer numerischen Lösung derselben Gleichung nach *Wall* u. *Berkowitz* (J. Chem. Phys. **26**, 114, 1957), bzw. mit einer von *Osawa, Imai* u. *Kagawa* (J. Polymer Sci. **13**, 93, 1954) vorgeschlagenen Näherung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aris, R. (The Mathematical Inst., 16 Chambers Street, Edinburgh 1, England). **Gestaltsfaktoren für unregelmäßige Teilchen. Das Problem für den stationären Zustand. Diffusion und Reaktion.** (Chem. Eng. Sci. **6**, 262–268, 1957.)

Von *Amundsen* (Ind. Eng. Chem. **48**, 26–42, 1956) wurde das Problem des Wärme- und Massenüberganges für ein Bett aus kugelförmigen Partikeln exakt gelöst. Nunmehr werden die notwendigen Abänderungen untersucht, die an der Lösung für den stationären Zustand vorzunehmen sind, wenn im Bette unregelmäßige Teilchen vorliegen. Betrachtet man den Fall der Diffusion auf eine Reaktion erster Ordnung beschränkt, so läßt sich zeigen, daß die Resultate für sämtliche Teilchenformen ziemlich dicht beisammenliegen, wenn als charakteristisches Teilchenvolumen jeweils v_p/s_x, d. h. das Verhältnis seines Volumens zu seiner äußeren Oberfläche angenommen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisch, H. L. (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA) und *R. Simha* (Dept. of Chem. Eng., New York Univ., New York 53, N. Y., USA). **Statistische Mechanik flexibler Hochpolymerer an Oberflächen.** (J. Chem. Phys. **27**, 702–706, 1957.)

Die Isotherme für die Adsorption einer monomolekularen Schicht und die Zustandsgleichung für letztere an einer flüssigen Grenzfläche werden abgeleitet. Dabei wird für die Zahl der tatsächlich niedergeschlagenen Segmente ein Mittelwert eingesetzt, der der Wurzel ihrer Gesamtzahl proportional ist und von der Flexibilität der Kette abhängt. Dadurch erreicht man eine beträchtliche Vereinfachung. Die abgeleiteten Isothermen weichen – außer im Falle starrer Makromoleküle gleicher Kettenlänge – beträchtlich von der Form der *Langmuir*-Funktion ab. Die Änderung der Oberflächenspannung der Lösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration, von Molekulargewicht und Löslichkeit wird berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Almin, K. E. u. *B. Steenberg* (Swedish Forest Products Res. Labs., Paper Technol. Dept., Stockholm, Schweden). **Eine neue Näherung für die Bestimmung der Verteilungsfunktionen, besonders für Polymere.** (Acta Chem. Scand. **11**, 936–939, 1957.)

Nach einer Diskussion der den bekannten Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung innewohnenden Schwächen wird ein neues Verfahren hierfür vorgeschlagen, das von der Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten im Gleichgewichtszustande ausgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heertjes, P. M. (Lab. of Chem. Engng. of the Techn. Univ., Delft, Niederlande). **Untersuchungen der Filtration. Die primären Stufen.** (Chem. Eng. Sci. **6**, 269–276, 1957.)

Der spezifische Filtrationswiderstand (r) wurde für dünne Filterkuchen bestimmt. Dieser hängt vom jeweiligen System ab und wird durch die anfängliche Filtrationsgeschwindigkeit, wie auch die Konzentration (c) der verwendeten Suspension beeinflußt. Er nimmt mit Anstieg von Geschwindigkeit und Konzentration ab. Eine Gleichung für den Zusammenhang der Größen r und c bei konstanter Filtrationsanfangsgeschwindigkeit wird angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nagesawa, M. und *I. Kagawa* (Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Nagoya, Japan). **Kolligative Eigenschaften von Polyelektrolytlösungen. IV. Aktivitätskoeffizient des Natriumions.** (J. Polymer Sci. **25**, 61–76, 1957.)

Die Natriumionenaktivitäten in wäßrigen Lösungen einer Reihe von Na-Polyvinylalkoholsulfaten von verschiedenem Veresterungs- und

Polymerisationsgrad sowie von einem Na-Polystyrolsulfonat, einem Na-Zellulosesulfat und einer Na-Carboxymethylzellulose wurden in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Dazu wurde eine Natriumamalgamelektrode und – vor allem für Konzentrationen unter 0,01 n – eine Kationenaustauschermembran-Elektrode verwendet. Der Aktivitätskoeffizient der Na-Ionen γ_{Na^+} nimmt für alle Präparate im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ab, im Gegensatz zu gewöhnlichen Elektrolyten. Wird γ_{Na^+} für eine gegebene Konzentration gegen den mittleren Abstand benachbarter Säuregruppen aufgetragen, so liegen alle Punkte auf einer einzigen Kurve, unabhängig vom Polymerisationsgrad. Die Art des Polymerskeletts hat nur einen sehr geringfügigen Einfluß auf die Kurve. Die Ergebnisse stehen teilweise in guter Übereinstimmung mit einer früher entwickelten Theorie, bei der das Polyion modellmäßig als starre Kugel betrachtet wurde.

H. Lange (Düsseldorf)

Roe, C. P. u. *P. D. Brass* (General Laboratories US-Rubber Comp., Passaic, N.J., USA). **Die Geschwindigkeit des Teilchenwachstums bei Emulsionspolymerisation mit Persulfat als Radikalquelle.** (J. Polymer Sci. **24**, 401–416, 1957.)

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Teilchens in einer Polymerisationsemulsion ist als Funktion der Zeit und der Initiatorkonzentration in der wäßrigen Phase zu Anfang konstant. Wächst das Teilchen weiter, zeigen sich oberhalb einer bestimmten Größe positive Abweichungen von dieser Geschwindigkeit.

Mit Hilfe der kinetischen Analyse von *Smith* und *Ewart* lassen sich die Abweichungen qualitativ erfassen. Quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt sich unter der Annahme, daß Radikale, die in ein Teilchen eintreten, in der Teilchen-Wasser-Grenzschicht entstehen und die Häufigkeit ihres Eindringens proportional der Teilchenoberfläche ist. Die Resultate der Analyse zeigen besonders eine nicht lineare Abhängigkeit der Kinetik von Teilchengröße und Persulfatkonzentration. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Münster, A. und *K. Sagel* (Metall-Laboratorien d. Metallges. A.G., Frankfurt a. M.). **Kritische Opaleszenz fester Lösungen.** (Naturwiss. **44**, 535 bis 536, 1957.)

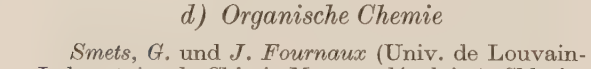
Als Analogon der Lichtstreuungszunahme flüssiger Gemische in der Gegend des kritischen Entmischungspunktes wird hier nach Versuchsbefunden der gleiche Effekt, nur über ein wesentlich größeres Temperaturintervall, von dem System Aluminium—Zink beschrieben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Organische Chemie

Smets, G. und *J. Fournaux* (Univ. de Louvain-Laboratoire de Chimie Macromoléculaire). **Chlorierung von Polyacryl- und Polymethacrylsäureestern.** (Makromol. Chemie **24**, 133–140, 1957.)

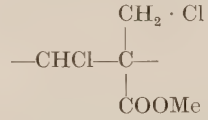
Bei der ionischen und der photochemischen Chlorierung von Polyacrylsäuremethyl- bzw. -äthylestern (PAE) und von Polymethacrylsäuremethylester (PMAE) wird mit der Anilinmethode der Ort bestimmt, an dem das Halogen eintritt.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von der Stellung des eingetretenen Cl-Atoms zur Estergruppe abhängig.

Bei der ionischen Chlorierung von PAE, die in Gegenwart von Jod als Katalysator durchgeführt wurde, tritt das erste Cl-Atom in α-Stellung und das nächste in die Estergruppe ein. PMAE nimmt kein Chlor auf.

Bei der photochemischen Chlorierung wird das Cl statistisch verteilt. Im Falle des PMAE treten bis zum Substitutionsgrad $1^3/_5$ des Halogens in die Seitenkette ein. Beim Substitutionsgrad 2 erhält man folgende Struktur:



Wegen sterischer Hinderung reagiert hier das in der Kette stehende Cl-Atom nicht mit Anilin.

Polyacrylsäureester werden bis zum Substitutionsgrad 1 je zur Hälfte in α- und in β-Stellung substituiert. Die Estergruppe wird erst bei höheren Substitutionsgraden merklich chloriert.

Im Verlauf der photochemischen Chlorierung werden die PMAE stärker abgebaut als die PAE-Derivate. Während der ionischen Chlorierung der PAE findet dagegen kein Abbau statt.

A. Giller (Wiesbaden)

Bailey, P. (The Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N. Y., USA. and the Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeenshire, England). **Herstellung von Proteinen und Peptiden, die S-Sulfonatgruppen enthalten.** (Biochem. J. **67**, 21, 1957.)

Es konnte gezeigt werden, daß es nahezu quantitativ gelingt, S-Sulfonatgruppen ($S \cdot SO_3H$) in Proteine durch Reaktion mit Sulfiten einzuführen. Dazu müssen Sulfit und das Oxydationsmittel in etwa 30–40-fachen Überschüssen in einem Medium vom p_H-Wert 7,8 vorliegen. Der Umsatz läßt sich durch die Anwendung von Ionenaustauscherchromatographie verfolgen. So werden die Disulfidgruppen des Insulins durch Überschuß von Natriumsulfit und Natriumtetrathionat in 8-molarer Harnstofflösung bei Gegenwart von Cystein (p_H 7,6) gespalten. Die beiden Peptidketten des Enzyms lassen sich in 80–85%iger Ausbeute mittels Ionenaustauschern trennen. Bei Rinderserumalbumin gelang unter den gleichen Bedingungen die Bildung von 32 S-Sulfonatgruppen pro Molekül.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Swan, J. M. (Biochem. Unit. Commonwealth Sci., and Ind. Res. Org., Wool Textile Res. Labs., Melbourne, Australien). **Thiole, Disulfide und Thiosulfate: Einige neue Reaktionen und Möglichkeiten in der Peptid- und Proteinchemie.** (Nature **180**, 643–645, 1957.)

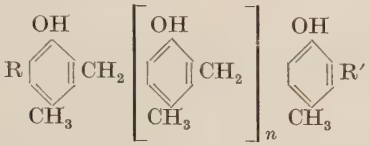
Sammelreferat über die Reaktionen zur Überführung von Thiolen und Disulfiden in organische Thiosulfate, sowie die verschiedenen Reaktionen der Thiosulfatgruppe in einfachen Verbindungen und Proteinen. Eine neue Methode zur spezifischen und symmetrischen Spaltung der Disulfidbindungen eröffnete einen neuen Weg zur Keratinauflösung, sowie zur reversiblen Markierung von Proteinen mit radioaktivem Schwefel. Weiter werden verhältnismäßig leicht durchführbare Synthesen von gemischten Disulfiden (besonders von unsymmetrischen Cystinpeptiden und Peptidzwischenstufen), eine einfache Methode zur Untersuchung

von Thiolen und Disulfiden auf Papierchromatogrammen und ferner Reaktionen beschrieben, die zur spezifischen Spaltung von Peptidketten an den Cystin- oder Cysteinresten führen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kämmerer, H. und *W. Rausch* (Org. chem. Institut der Universität Mainz). **Darstellung höhermolekularer p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekelgröße.** (Makromol. Chemie **24**, 153–158, 1957.)

Es wird die Synthese höhermolekularer p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und Molekelgröße beschrieben. Die erhaltenen Produkte haben die folgende Struktur:



n = 0, 1, 2 . . .; R bzw. R′ = H, Cl, Br, CH_2OH oder CH_2Cl.

An den Verbindungen einer homologen Reihe mit n = 0–5 und R = R′ = Br wurde die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Molekulargewicht untersucht.

A. Giller (Wiesbaden)

Schouteden, F. L. M. (Gevaert Photo-Producten N.V., Filmbase-Department, Antwerpen, Belgien). **Polyacrylamidoxime.** (Makrol. Chemie **24**, 25–49, 1957.)

Polyacrylamidoxime werden durch Umsetzung einer Polyacrylnitril-Dimethylformamidlösung und einer $NH_2 \cdot OH$-Dimethylformamidlösung hergestellt. Die Polymeren sind Polyampholyte, jeder Substituent trägt sowohl saure als auch basische Gruppen.

Die Reaktion verläuft in Bezug auf Polyacrylnitril und in Bezug auf Hydroxylamin nach der ersten Ordnung. Die Gesamtgeschwindigkeit entspricht der 2. Ordnung. Der k-Wert beträgt $1 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ $(Mol/l)^{-1}$ sec^{-1}.

Abspaltung von Ammoniak konnte weder während der Reaktion noch beim Waschen und Trocknen des Polymeren beobachtet werden. Die Bildung von Glutarimiddioximringen unterbleibt also. Diese Festellung steht im Gegensatz zu früheren Angaben der Verfasser.

Die Struktur des Polyacrylamidoxims wird durch die Säurehydrolyse des Polymeren und von vorher alkalisch hydrolysierten oder erwärmten Produkten bestätigt. Stets wurden entsprechende Mengen Ammoniak und Hydroxylamin freigegeben.

Das IR-Spektrum des erhaltenen Polyacrylamidoxims zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem von Glutarodiamidoxim. Ein weiteres Argument zu Gunsten der vorgeschlagenen Struktur ist die Ähnlichkeit der Titrationskurven des Polymeren und des Glutarodiamidoxims.

A. Giller (Wiesbaden)

Conix, A. (Research Dep. Gevaert Photo-Producten N.V., Morstel, Belgium). **Neue, hochschmelzende, faserbildende Polymere.** (Makromol. Chemie **24**, 76–78, 1957.)

Aromatische Polyanhydride mit ausgezeichneten film- und faserbildenden Eigenschaften können aus Di-(p-carboxyphenoxy) α, ω-Alkanen (I) gewonnen werden. I wird aus p-Hydroxybenzonsäure und α, ω-Dihalogenalkanen hergestellt. Die Dicarbonsäuren werden mit Essigsäureanhydrid in gemischte Anhydride verwandelt und beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid zu Polyestern der Formel

$$—OC—(C_6H_4)—O—(CH_2)_n—O—(C_6H_4)—CO—O$$

kondensiert. Die Polyanhydride kristallisieren leicht, haben hohen Schmelzpunkt (n = 3, Fp 267 °) und sind stabil gegen hydrolytischen Abbau. Die Festigkeit der Fasern beträgt etwa 40 kg/mm².

A. Giller (Wiesbaden)

Henglein, F. A., G. Abelsnes, H. Heneka, Kl. Lienhard, Pr. Nakhre und *K. Scheinost* (Inst. f. Chem. Technik der TH Karlsruhe). **Organosilylderivate von Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren und Zuckern.** (Makromol. Chemie **24**, 1–24, 1957.)

Alkyl- und Arylchlorsilane reagieren mit Dicarbonsäuren und Zuckern in Gegenwart von Pyridin und bilden die entsprechenden monomeren und polymeren Silylester bzw. Silyläther.

Die Reaktivität der Silylester-Gruppierung ist mit derjenigen von Säureanhydriden und aliphatischen Carbonsäuren vergleichbar. Die erhaltenen Produkte sind meistens sehr stark hydrolyseempfindlich.

Aus Terephthalsäure, Fumarsäure und Sebacinsäure wurden die entsprechenden Bis-(trimethylsilyl)ester und Polysilylester hergestellt.

Weiterhin werden Silylderivate von Oxycarbonsäuren, wie Milch- und Weinsäure, und die Umsetzungen von Trimethyl- oder Triphenylchlorsilan mit D-Fruktose, D-Galaktose, D-Glucose, Saccharose und Dextrin beschrieben.

Diphenyldichlorsilan gab mit Glucose ein niedrigmolekulares Polymeres.

A. Giller (Wiesbaden)

Breslow, D. S., G. E. Hulse und *A. S. Matlack* (Research Center, Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, USA). **Synthese von Poly-β-Alanin aus Acrylamid. Eine neue Synthsee von β-Alanin.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 3760–3763, 1957.)

Bei der Polymerisation von Acrylamid durch Alkalien entstehen, wenn gleichzeitig Radikalpolymerisationen unterdrückt werden, Gemische verschieden hochmolekularer wasserlöslicher und wasserunlöslicher Poly-β-Alanine. Durch Fraktionierung wurden Produkte mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 80000 isoliert.

Die Polymeren sind linear aufgebaut. Olefinische und $—CONH_2$-Endgruppen wurden nachgewiesen. Bei der Hydrolyse durch Schwefelsäure entsteht β-Alanin mit 90%iger Ausbeute.

Der Ablauf der Polymerisation wird nach einem ungewöhnlichen Mechanismus formuliert. Die Polymerisation von substituierten Acrylamiden und analogen Sulfonamiden ergab Polymere mit viel niedrigerem Molekulargewicht.

A. Giller (Wiesbaden)

Marvel, C. S. und *W. W. Moyer, jr.* (Noyes Chemical Laboratory, Univ. of Illinois, Urbana, Illinois, USA). **Die Synthese eines Polyampholyten mit gleichmäßiger Struktur.** J. Am. Chem. Soc. **79**, 4990–9494, 1957.)

Es wird die Synthese eines Polyampholyten der nachstehenden Formel beschrieben:

$$—[—S—(CH_2)_6—S—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_3—]_n—$$

Dieses hat zweifellos gleichmäßige, isolierte Amphotereneinheiten.

Die Synthese geht von Adipinsäurediäthylester aus und führt über Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester, 2,5-Diallyladipinsäurediäthylester zu dem monomeren N-Carbäthoxy-2.5-Diallyladipinamidsäureäthylester. Dieser wird mit Hexamethylendithiol mischpolymerisiert. Das Polymere hat ein relativ niedriges Molekulargewicht und gibt nach Hydrolyse den Polyampholyten.

A. Giller (Wiesbaden)

Breitenbach, J. W. u. *H. Frittum* (1. chem. Inst. Univ. Wien, Österreich). **Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen.** (J. Polymer Sci. **24**, 300–301, 1957.)

Es wird das photochemische Verhalten von Azo- und Azoxybenzol und -styrol bei der Polymerisation von Acrylnitril untersucht. Bei 20 °C wirkt langwelliges UV- und sichtbares Licht ein. Positive Ergebnisse zeigen mm′-Azoxybenzol und mm′-Azoxystyrol. Der Umsatz beträgt z. B. bei Azoxybenzol (5.05×10^{-5} Mole/Mol) in 1,5 h 0,65%. Da die Azoverbindungen nicht wirksam sind, wird die Radikalbildung auf die Azoxygruppe zurückgeführt, eingehende Versuche sind im Gange.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Ehrlich, P., J. D. Cotman, jr. u. *W. F. Yates* (Monsanto Chemical Comp. Plastics Division, Springfield, Mass. u. Texas City, Texas, USA). **Über die sauerstoffinitiierte Polymerisation von Äthylen.** (J. Polymer Sci. **24**, 283–285, 1957.)

Die Polymerisation verläuft bei 165 °C und O_2-Konzentrationen zwischen 1 und 500% Mol überaus schnell und besitzt einen abnorm großen Druckkoeffizienten oberhalb eines „kritischen Druckes" von ca. 1050 atm. Danach tritt nach mehreren Stunden eine langsamere Reaktion, wohl zurückzuführen auf langlebige Zwischenprodukte aus der ersten Reaktion, auf. Beide Reaktionen verlaufen viel schneller als eine rein thermische Polymerisation.

Unterhalb des „kritischen Druckes" ist für mehrere Stunden keine Polymerisation nachzuweisen.

Diese Erscheinungen lassen sich möglicherweise mit Hilfe eines Kettenverzweigungsmechanismus erklären. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

f) Biologie und Medizin

Follmann, G. (Inst. f. Meeresforsch., Monaco, und Inst. f. Virusserologie d. Biol. Bundesanst. f. Land- u. Forstw., Braunschweig). **Die Anelektrolytaufnahme der Auxosporen zentrischer Diatomeen.** (Naturwiss. **11**, 567–568, 1957.)

Die Dauerzellen deplasmolysieren in hypertonischen Anelektrolytlösungen erheblich langsamer als Vergleichszellen. Weitere Besonderheiten hinsichtlich Konzentrationsabhängigkeit, Temperaturkoeffizient und Substratspezifität des Aufnahmeverhaltens weisen ebenfalls auf eine nicht-osmotische Stoffaufnahme hin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolffgang, H. (Biol. Zentralanst. d. D. Akad. d. Landwirtschaftswiss. Berlin, Phytopathol. Inst. Hadersleben). **Mineralsäuren in Papierchromatogrammen pflanzlicher Extrakte.** (Naturwiss. **44**, 538, 1957.)

Fehlbestimmungen durch vorkommende Mineralsäuren werden mit zweidimensionalem Arbeiten vermieden; Lösungsmittel nacheinander: Äthanol-Ammoniak-Wasser 80:4:16; Butanol-Ameisensäure-Wasser 77:12:11.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bamann, E. und *J. Riehl* (Inst. f. Pharmacie u. Lebensmittelchemie d. Univ. München). **Affinität als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration bei der Hydrolyse von Phosphorsäureestern.** (Naturwiss. **44**, 538, 1957.)

Bei den im alkalischen (bzw. sauren) Medium wirksamen Phosphatasen liegt die geringste (bzw. höchste) Dissoziation des Katalysator-Substrat-Zwischenprodukts vor; das Substrat kann dabei als Dianion RO—PO_3'' bzw. Monoanion RO—PO_3H' beteiligt sein. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Voigt, G. E. (Inst. f. gerichtl. Medizin, Univ. Lund, Schweden). **Untersuchungen zur Keimbildung bei histologischen Versilberungen.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 345–351, 1957.)

Erstrebt wird ein Einblick in die Chemie der Bekeimung als der ersten der beiden von *R. E. Liesegang* unterschiedenen Reaktionen histologischer Versilberung. Während sich nach Umsatz des Keimsilbers zu Ag_2S bei physikalischer Entwicklung eine Imprägnation vornehmlich der üblichen versilberbaren Strukturen erzielen läßt, wenngleich geringere granuläre Plasmaversilberungen parenchymatischer Zellen nicht ausgeschlossen bleiben, erfolgt doch bei Vorbehandlung mit anderen Schwermetallsalzen keine Kationenanlagerung an fibrilläre Strukturelemente. So werden die Gewebskeime nach histologischer Versilberung der *Cajal*- und *Bielschowski*-Methode mit elementarem Ag identifiziert und als Ursache der Reduktion gewebseigene Substanzen angenommen; in Einklang damit stehen Versuche der Blockierung letzterer in Hinblick auf NH_2-, CO_2H-, SH-Gruppen usw. Die Wirkung einer Vorbehandlung mit anderen Schwermetallsalzen nach *Gömöri* muß als ganz ungeklärt angesehen werden, d. h. die Salze sind sicher nicht in irgend einer Weise unmittelbar an der eigentlichen Imprägnation beteiligt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wilson, W. L., and *L. V. Heilbrunn* (Dept. of Physiol., College of Medicine, Univ. of Vermont, Burlington/Verm., und Dept. of Zool., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia/Pa., USA). **Beziehungen protoplasmatischer Gelbildung zu oxydativen Vorgängen.** (Expt. Cell. Res. **13**, 234–243, 1957.)

Die mitotische Gelbildung verschiedener Eizellen wird ebenso wie deren Teilung durch geringe Konzentrationen von KCN gehemmt; Unterschiede der Konzentration der verschiedenen Objekte werden mit der Hemmung proteolytischer Enzyme durch das Salz gedeutet. Wenn die Oxydation von SH- zu S—S-Gruppen mittels p-Chlormerkuribenzoesäure verhindert wird, bleiben gleichzeitig die mitotische Gelbildung und die Teilung der Eizellen aus. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Stetten, M. R., H. M. Katzen und *D. Stetten* jr. (National Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Bethesda, Maryland). **Verschiedenes Verhalten von Glycogen im Stoffwechsel als Funktion des Molekulargewichts.** (J. Biol. Chem. 222, 587–599, 1956.)

Es wird die Technik der Gewinnung und Analyse von Glycogen aus Muskel und Leber von Ratten und Kaninchen behandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Glycogen im Stoffwechsel

wird untersucht. Sie hängt von Unterschieden in der Konfiguration und dem Molekulargewicht ab. Die peripheren Glucosereste stehen in direkter Wechselwirkung mit der Glucose des Blutes, während die inneren Bezirke von der Glucose schwieriger erreicht werden. Der Eintritt von Glucose in das Innere geschieht im Muskelglycogen weit langsamer als im Leberglycogen. Muskel- und Leberglycogen zeigen auch hinsichtlich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Molekülgröße verschiedenes Verhalten: Im Leberglycogen erweisen sich die kleineren Moleküle, im Muskelglycogen die größeren als reaktionsfähiger.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Allison, A. C. u. *M. P. Tombs* (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Heterogenität des Hämoglobins im normalen Erwachsenen.** (Biochem. J. **67**, 256–258, 1957.)

Aus Löslichkeitsuntersuchungen bei Variation des Lösungsmittels wie auch der Proteinkonzentration ergab sich, daß das Carboxyhämoglobin des normalen erwachsenen Menschen drei eindeutige Fraktionen enthält. Damit konnte die schon früher von *Kunkel* u. *Wallenius* (Science **122**, 288, 1955) und *Morrison* und *Cook* (Science **122**, 920, 1955) durch elektrophoretische Analyse bzw. chromatographische Untersuchungen in Ionenaustauscherkolonnen beobachtete Heterogenität dieses Proteins bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vincent, W. S. (Dept. of Anatomy, Upstate Med. Center, State Univ. of New York, Syracuse, and Marine Biol. Lab., Woods Hill, Mass., USA). **Heterogenität von Ribonukleinsäure des Zellkerns.** (Science **126**, 306–307, 1957.)

Es gelang, die Ribonukleinsäure des Kernes der Keimzellen eines Fisches in zwei Fraktionen aufzuspalten, deren physiologische Aktivität verschieden war. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kramer, E. (Max-Planck-Inst. f. Biol., Abtl. Melchers, Tübingen). **Elektrophoretische Untersuchungen an Mutanten des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforsch. **12b**, 609–614, 1957.)

An zwei Gruppen von Stämmen des Tabakmosaikvirus (TMV) wurde die p_H-Abhängigkeit der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit untersucht. In jeder der Gruppen waren die Stämme durch einen oder zwei Mutationsschritte variiert. In Übereinstimmung mit beobachteten biologischen Kriterien und den Ergebnissen serologischer Untersuchungen wird die Unterscheidung von zwei Gruppen auch im elektrophoretischen Verhalten deutlich, nämlich durch die verschiedene Anzahl der elektrophoretisch aktiven basischen Komponenten. Jedoch läuft die Änderung der biologischen Symptome nicht der der elektrophoretischen Beweglichkeit parallel. Der Autor erklärt sich die Differenzen im elektrophoretischen Verhalten seiner TMV-Stämme dadurch, daß nur der äußerste Teil der Proteinhülle als elektrophoretisch aktiv zu betrachten ist. Somit dürften Änderungen in der Beweglichkeit nicht allein auf solchen des Aminosäurengehaltes beruhen, sondern auch durch die Verteilung der die Ladung der Virusoberfläche bestimmenden Gruppen, d. h. also der Reihenfolge der Aminosäuren in der Peptidkette, bedingt sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Willems, J. (Krefeld, Tiergartenstr. 21). **Orientierte Aufwachsungen auf hochpolymeren organischen Stoffen.** (Experientia **13**, 276–277, 1957.)

Orientierte Verwachsung auf organischen Hochpolymeren war bisher nur für solche Kristalle bekannt, deren Moleküle in Gestalt und Anordnung in der Elementarzelle sehr nahe mit den Molekülen des hochpolymeren Substrates übereinstimmen. Nunmehr wurde dieser Effekt auch mit solchen Systemen erreicht, bei denen diese Ähnlichkeit nicht vorliegt, nämlich mit Verbindungen der aromatischen Reihe auf hochpolymeren Stoffen der aliphatischen Reihe, also zwischen nieder- und hochmolekularen Stoffen von wesentlich verschiedener Molekülgestalt. Es zeigt sich, daß Pentachlorphenol durch Aufdampfen auf eine kaltgestreckte Polyäthylenfolie leicht zur Orientierung zu bringen ist; die nadelförmigen Kristalle des Pentachlorphenols wachsen mit der Nadelachse annähernd parallel der Streckrichtung der Polyäthylenfolie auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Marshall, T. J. (Div. of Soils, Commonwealth Sci. and Ind. Res. Org., c./o. Waite Inst., Adelaide, Australien). **Permeabilität und die Größenverteilung der Poren.** (Nature **180**, 664–665, 1957.)

Ein Ausdruck für die Permeabilität von porösem Material wird abgeleitet, dessen Glieder lediglich durch die Größenverteilung der Poren bedingt sind. Wenn $r_1, r_2, \ldots r_n$ (in cm) die jeweiligen mittleren Porenradien der einzelnen Porenklassen (insgesamt n) – nach abnehmender Größe geordnet – bezeichnen, so ist die Permeabilität K gegeben durch: $K = \varepsilon^2 n^{-2}[r_1^2 + 3r_2^2 + 5r_3^2 + \cdots + (2n-1)r_n^2]/8$, worin ε die Porosität pro cm^3 (dimensionslos) bedeutet und die Dimension von K [cm^2] ist.

Diese Gleichung ist allgemeiner als der Ausdruck von *Kozeny*. Er erfordert zuverlässige Angaben über die Größenverteilung, was natürlich seine Anwendbarkeit bei quellbarem Material beeinflußt, wo die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden für die Größenverteilung ungenau sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mitchell, P. (Dept. of Zoology, Edinburgh, England). **Eine allgemeine Theorie des Membrantransportes aus Untersuchungen an Bakterien.** (Nature **180**, 134–136, 1957.)

Das Problem des Membrantransportes wird unter dem Gesichtspunkt der Verwandtschaft zwischen biochemischen Gruppen-Übergangsreaktionen und biophysikalischen Membran-Transporterscheinungen diskutiert. Dabei wir eine allgemeine Theorie des Membrantransportes entwickelt, die zwar auf Bakterien beschränkt wird, deren Gültigkeit aber allgemein sein kann. Den wesentlichen Gesichtspunkt der neuen Theorie bildet die Annahme, daß diejenigen Enzyme der klassischen Biochemie, die zur Auslösung von Redox-Reaktionen oder zum Übergang von Gruppen befähigt sind, ebenso die Bewegung einer chemischen Gruppe von einem Substrat (oder Coenzym) zu einem anderen oder innerhalb des Enzymmoleküls bewirken (allerdings nicht erzwingen) können. Solche Enzyme müssen dann Bestandteil der jeweiligen Membran sein. Für solche Substanzen schlägt der Autor den Terminus „Translocase" vor. Durch sie wird vom Stoffwechsel gelieferte Energie in biologischen Membranen durch die Bil-

dung der Öffnung kovalenter Bindungen zwischen den Translocatoren in der Membran und den transportierten Molekeln analog den Verhältnissen bei enzymkatalysierten Übergängen von Gruppen in osmotische Arbeit umgewandelt. Der Platzwechsel selbst soll entweder durch die thermische Bewegung des Translocators in der Membran oder durch die Möglichkeit, diesen von beiden Seiten aus anzugreifen, bedingt sein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Lakhanpal, M. L. u. *E. A. Flood* (Div. of Pure Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Zug und Spannung in Adsorbat-Adsorbens-Systemen. IV. Kontraktionsverhalten von Aktivkohle bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen bei niedrigen Anfangsdrucken.** (Can. J. Chem. **35**, 887–899, 1957.)

Wenn aktivierte Adsorbentien, wie beispielsweise Aktivkohle oder poröses Glas, relativ große Gasmengen adsorbieren, so ist die Adsorption normalerweise von einer deutlichen Volumenausdehnung des Adsorbens begleitet. Jedoch wurde von einigen Autoren schon früher beobachtet, daß in einigen Fällen auch eine merkliche Schrumpfung des Adsorptionsmittels eintreten kann, nämlich dann, wenn die adsorbierten Mengen gering sind. Dieser Effekt wurde nunmehr experimentell und theoretisch untersucht. Demnach wird vermutet, daß die Schrumpfung durch seitliche Brückenbildung seitens der adsorbierten Moleküle bedingt sei. Diese Brückenbildung hängt mit stark anisotropen Kräften zusammen, die auf die adsorbierten Molekeln wirken, sowie mit beträchtlichen Zugspannungen, die längs mancher Bindungen der adsorbierten Molekeln auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brauer, E. (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig). **Adsorption von Chinon an Cadmiumsulfid und Zinkoxyd.** (Naturwiss. **44**, 559–560, 1957.)

Belichtetes Silberbromid adsorbiert Chinon, unbelichtetes nicht. Daß das daran liegt, daß durch Belichten das Silbersalz Elektronen freigibt, welche an Störstellen gefangen werden und F-Zentren bilden, wird in Versuchen mit den beiden Verbindungen gezeigt. Abweichend gegenüber Chinon verhält sich Phenolphthalein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lassleben, P. (Landshut/Bayern). **Zur Oberflächenspannung des Wassers in natürlich stehenden und fließenden Gewässern.** (Naturwiss. **44**, 556, 1957.)

Die sperrige Anordnung der Wasseratome im Eis soll sich auch bei einem geringen Teil der Gewässer als leichtes Wasser finden; dieses soll an die Oberfläche streben und Unterschiede der Oberflächenspannung verursachen, auf mannigfache Weise aber durch Turbulenz ausgeglichen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Smith, H. A. und *R. M. McGill* (Department of Chemistry, University of Tennessee, Knoxville, Tenn.). **Die Adsorption von n-Nonadekansäure an mechanisch aktivierten Metalloberflächen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1025–1036, 1957.)

Die Adsorption von n-Nonadekansäure, die in der Karboxylgruppe mit ^{14}C markiert war, aus Lösungen in Cyclohexan an Metalloberflächen, die unter der Lösung geschnitten waren, wurde gemessen. Bei Metallen, die unedler als Silber sind, bildet sich innerhalb weniger Minuten eine monomolekulare Adsorptionsschicht mit etwa 24 $Å^2$ pro Molekül. Bei edleren Metallen ist die Adsorption geringer. Wird ein unedleres Metall erst unter dem reinen Lösungsmittel geschnitten und dann nach einer bestimmten Zeit aus dem Lösungsmittel in die Lösung überführt, so hat die Adsorptionsfähigkeit abgenommen, und zwar um so mehr, je länger die Zeit war. Die Abnahme geht parallel mit der Abnahme des „*Kramer*-Effektes", der in einer Elektronenemission aus frischen Metalloberflächen bei gewöhnlicher Temperatur besteht. Diese Parallele konnte unter Ausmutzung der Beobachtung, daß sich der *Kramer*-Effekt auch in einer Schwärzung photographischer Platten in Berührung mit frischen Metalloberflächen äußert, demonstriert werden. Es wird angenommen, daß durch den *Kramer*-Effekt eine chemische Reaktion zwischen der Säure und dem Metall unter Bildung von Metallseife aktiviert wird. In Übereinstimmung mit dieser Annahme wurde bei Analysen der desorbierten Adsorptionsschichten tatsächlich soviel Metall gefunden, wie einer monomolekularen Schicht der Metallseife entspricht. Hiermit steht auch die Beobachtung im Einklang, daß die Desorptionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Metallunterlage umso größer ist, je höher die Löslichkeit der entsprechenden Metallseife ist. Bei der relativ geringen Adsorption an Gold wird jedoch keine Metallseife gebildet. Berechnungen über die freie Energie der Metallseifenbildung ergeben, daß auch in den Fällen, wo diese nicht spontan verlaufen kann, die durch den *Kramer*-Effekt induzierte Energie ausreicht, um bei Metallen, die unedler als Silber sind, die Seifenbildung zu induzieren.

H. Lange (Düsseldorf)

Betts, J. J. und *B. A. Pethica* (Department of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge). **Die Adsorptionswärmen langkettiger Sulfate an der Gernzfläche Luft/Wasser.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints **1**, 393–399.)

Für die Berechnung der integralen, der isosteren und der Standard-Adsorptionswärme aus der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven werden Gleichungen thermodynamisch abgeleitet. Ferner wird die Berechnung der Oberflächenfugazität aus der Zustandsgleichung des adsorbierten Films diskutiert, wobei festgestellt wird, daß frühere Ableitungen anderer Autoren nur als Annäherungen unter bestimmten Bedingungen gültig sind. Für Natrium-oktyl, -decyl- und -dodecylsulfat in 0,1 n NaCl wurden Oberflächenspannungskurven bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die daraus berechneten Adsorptionswärmen zeigen gewisse Abhängigkeiten von der Temperatur, deren Erklärung weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben muß.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Maeda, M. (Phys. Res. Section, Electrical Communication Labor., Musashino-shi, Tokyo). **Wirkungsmechanismus der Chlorionen bei der anodischen Passivierung von Metallen ein möglicher Mechanismus.** (Naturwiss. **44**, 557, 1957.)

Die Chemisorption der Cl' tritt als Funktion der Ionenkonzentration besonders an Phasengrenzen und ähnlichen Stellen auf, welche Gleitflächen bilden. Bei deren Erscheinen auf der Elektrodenoberfläche erfolgt starke Cl'-Adsorption und eine An-

häufung von Dislokationen (Gleichgewicht, Innen-Oberflächenspannung). Das dort entstehende Spannungsfeld verursacht Zerreißungen. Die Diffusion von Cl′ nach den Dislokationen kann die Kohäsion zwischen Gleitflächen schwächen. Mit solchen Annahmen wird die zerstörende Wirkung der Cl′ beim anodischen Verhalten von Pb in wäßriger Na_2SO_4-Lösung zu deuten gesucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Shirai, M. u. *B. Tamamushi* (Chem. Dept., Coll. of General Educ. and Inst. of Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan). **Dielektrische Untersuchungen an kolloiden Lösungen. IV. Die Dielektrizitätskonstante der Lösungen der Hydrochloride von langkettigen Aminen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 542–546, 1957.)

Von wäßrigen Lösungen von Hexadecyl- und Octadecylaminhydrochlorid wurden die Dielektrizitätskonstanten und Äquivalentleitfähigkeiten bei Frequenzen von 2000 und 30000 Hz bestimmt. Unterhalb der theoretischen Konzentration für die Micellenbildung steigen die DK-Werte beträchtlich an.

Weiter wurden die DK-Werte und die Äquivalentleitfähigkeit auch bei verschiedenen Konzentrationen an Äthanol in den Lösungen dieser Aminosalze gemessen. In diesem Falle nahm der DK-Anstieg mit zunehmender Alkoholkonzentration ab. Auch der Einfluß der Solubilisation von Benzol auf die DK der Lösungen wurde ermittelt. Mit zunehmender Menge an solubilisiertem Benzol im Medium erfolgt eine Verlangsamung des DK-Anstieges. Aus den experimentellen Beobachtungen schließen die Autoren, daß die Zunahme der DK in wäßrigen Lösungen hauptsächlich auf dem *Debye-Falkenhagen*-Effekt beruhe.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noda, H. (Inst. of. Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Sedimentation von Kugeln in einer Suspension endlicher Konzentration.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 495–499, 1957.)

Die Beziehung zwischen Volumenkonzentration und Sedimentationskoeffizient wurde in einer Suspension von Kugeln untersucht. Als Modellsystem mit bekannten hydrodynamischen Eigenschaften diente dabei eine Polystyrollatex, *Dow Latex* 580G. Keine der früher entwickelten theoretischen Gleichungen wurde durch die ermittelten experimentellen Verhältnisse erfüllt. Der Autor schlägt deshalb folgende Erfahrungsfunktion vor:

$$S_0 = s\,[1 + \Phi^{2/3}/(1 - \Phi^{1/3})^2\,(1 + 2\,\Phi^{1/3})$$

(Φ = Volumenkonzentration, s = Sedimentationskoeffizient bei Φ, s_0 = Sedimentationskoeffizient bei unendlicher Verdünnung.)

Diese wurde zur Berechnung der Solvatation einiger Proteine und anderer Substanzen in Lösung angewandt. Die damit gefundenen Solvatationswerte liegen nahe genug, um den Reibungskoeffizienten für solche Moleküle zu erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rheologie disperser Systeme. (Nature **180**, 957 bis 959, 1957.)

Bericht über die vom 19. bis 21. 9. 1957 in Swansea auf der Jahrestagung der „British Society of Rheology" gehaltenen Vorträge.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Inouye, K. (Resources Res. Inst., Kawaguchi, Saitama, Japan). **Bestimmung von Größe und Struktur von handelsüblichem und graphitisiertem Ruß durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung und kolloidchemische Methoden.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 525–531, 1957.)

Für eine Reihe von handelsüblichen Rußsorten wurden die Durchschnittswerte der Teilchengröße nach verschiedenen Methoden, wie z. B. Kleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie, Messung von Adsorption und Benetzungswärme (z. B. für Methanol) bestimmt und miteinander verglichen.

Bei gewöhnlichem und graphitisiertem Ruß stimmen die nach der Kleinwinkelstreuung und mit dem Elektronenmikroskop ermittelten Größen gut überein, während die Adsorptionsmessungen und Bestimmungen der Benetzungswärme nur einen qualitativen Vergleich der verschiedenen Sorten gestatten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Evva, F. (Forschungslab. der FORTE Fotokémiai Ipar]Vác[, Ungarn). **Beiträge zur Herstellung photographischer Kunststoffsilberhaloidemulsionen. I. Kornwachstum und Schutzwirkung von Silberhaloidsolen durch hydrophile Hochpolymere.** (Z. wiss. Phot. **52**, 1–24, 1957.)

Die kolloidchemischen Eigenschaften von phototechnisch wichtigen, synthetischen Polymeren wurden hinsichtlich des Kornwachstums der Silberhaloidkörner (physikalische Reifung) und der Schutzwirkung studiert.

Die untersuchten Hochpolymeren lassen sich im Hinblick auf die physikalische Reifung in folgende Gruppen aufgliedern:

1. Elastische Typen: Bei diesen Hochpolymeren ist das Wachstum der Silberhaloidkörner sowohl bei Silber-, als auch bei Halogenüberschuß möglich.

2. Starre Typen: Hier gibt es praktisch kein Kornwachstum.

3. Halbelastische Typen: Hier gibt es Kornwachstum bei Halogenüberschuß, dagegen nicht bei solchem von Silber.

Zu der ersten Gruppe gehören Gelatine, Polyacryl- und -methacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylsulfat, Polyvinylacetat, Polyäthyleniminopropionsäure, Dextran, Zelluloseoxyäthyläther.

Starre Typen sind: Polyvinylalkohol, Polyäthylenimin und einige wasserlösliche Polyalkylenaminotriazole.

Als halbelastische Typen sind Carbonsäuren, wie Polyacryl- und -methacrylsäure, ferner Copolymere aus Maleinsäure und Carboxymethylzellulose anzusprechen.

Gute Schutzwirkung zeigen Polyvinylalkohol, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidon und Polyäthyleniminopropionsäure. Geringere Schutzwirkung erreicht man durch Zellulosederivate. Für die Praxis unbrauchbar erwiesen sich hier polymere Carbonsäuren und imidisierte Polymethacrylamide.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sumner, C. G. **Phasenbeziehungen und Stabilität in Emulsionen.** (J. Appl. Chem. **7**, 504–505, 1957.)

Es wird von der Annahme ausgegangen, daß die Permeabilität des Grenzflächenfilmes in einer Emulsion aus zwei Flüssigkeiten dafür verantwortlich ist, welche der beiden Flüssigkeiten in der anderen stabile Tropfen zu bilden vermag. Diese Permeabilität aber wird durch die Packungsdichte

der Emulgatormolekeln im Grenzflächenfilm beeinflußt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fergg, B. (II. Phys. Inst. d. Univ. München). **Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Komponenten von photographischen Auskopieremulsionen auf die Bildentstehung.** (Z. wiss. Phot. **52**, 24–54, 1957.)

Der Einfluß der wichtigsten Bestandteile von Auskopierschichten (Silbernitrat, Zitronensäure, Collodium, bzw. Gelatine) auf die Bildentstehung an *Goldberg*-Schichten wurde eingehend untersucht und diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Elton, G. A. H. und *R. G. Picknett* (Battersea Polytechnic, London, S.W.). **Die Koaleszenz wäßriger Tröpfchen mit einer Öl-Wasser-Grenzfläche.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity London 1957. Preprints **1**, 287–293).

Wird an die Grenzfläche zwischen Wasser und einer wäßrigen Lösung ein Tröpfchen der wäßrigen Phase herangebracht, so koalesziert der Tropfen erst nach einer gewissen Verweilzeit t. Messungen wurden mit Anisol als Ölphase und wäßrigen Lösungen einer Reihe von Salzen mit verschiedener Wertigkeit der Kationen und der Anionen ausgeführt. Beobachtet man eine größere Zahl von Tröpfchen unter gleichen experimentellen Bedingungen, so findet man keinen konstanten Wert für t, sondern eine Häufigkeitsverteilung. Ist F der Bruchteil der in der Zeit t koaleszierenden Tröpfchen, so gilt empirisch mit guter Annäherung $F = at^n/(1 + at^n)$, wobei a und n Konstanten sind, die von der Art und Konzentration des Elektrolyten, der Tröpfchengröße und der Temperatur abhängen. Der Mittelwert von t ist für zweiwertige Ionen etwas niedriger, für drei- und vierwertige jedoch wesentlich höher als für einwertige, wobei für Anionen und Kationen kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Ergebnisse lassen sich unter der Annahme deuten, daß der für die Koaleszenz geschwindigkeitsbestimmende Vorgang das Auslaufen des zwischen der Grenzfläche und dem Tröpfchen liegenden Flüssigkeitsfilms ist. Der Einfluß der Elektrolyte kann als eine Art elektroviskoser Effekt betrachtet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Jones, T. G., K. Durham, W. P. Evans und *M. Camp* (Research Department, Unilever Ltd., Cheshire, England). **Die Stabilität von Schäumen.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity London 1957, Preprints **1**, 135–140.)

Eine Diskussion der möglichen Ursachen dafür, daß dünne Flüssigkeitslamellen längere Zeit beständig sein können, ergibt, daß folgende Einflüsse hierfür maßgebend sind: Nach der Theorie von *Gibbs* verhalten sich Schaumlamellen elastisch, weil an Stellen, wo sie durch eine mechanische Störung auseinandergezogen werden, ein vorübergehendes lokales Defizit an adsorbierter oberflächenaktiver Substanz und damit eine Erhöhung der Oberflächenspannung eintritt. Die durch das Auseinanderziehen örtlich verminderte Dicke der Lamelle wird nach *Ewers* und *Sutherland* (Austr. Sci. Res. **5**, 697, 1952) dadurch wiederhergestellt, daß wegen des Oberflächenspannungsgradienten eine Bewegung des Oberflächenfilms aus den benachbarten ungestörten Zonen in die gestörte Zone hinein erfolgt, wobei eine dünne an den Film angrenzende Wasserschicht mitgeführt wird. Schließlich wirkt einem Dünnerwerden der Lamelle durch Auslaufen der Flüssigkeit die elektrostatische Abstoßung der beiderseitigen elektrischen Doppelschichten entgegen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Drozin, G. (Columbia Univ., New York, NY., USA). **Bestimmung der Größenverteilung von Aerosolteilchen durch Fällung der geladenen Teilchen.** (Diss. Abstr. **17**, 1791, 1957; Publ. Nr. 21.782, Dissertation 1957, 72 S.)

Die einzelnen Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung in Aerosolen wurden untersucht, soweit sie die Messung der makroskopischen Eigenschaften einer großen Zahl von Teilchen voraussetzen. Drei Verfahren werden theoretisch behandelt. Diese beruhen auf dem Niederschlag von geladenen Teilchen in 1) einem Gravitations-, 2. einem Zentrifugal- und 3. einem elektrostatischen Feld. Die Bestimmung der Größenverteilung der Aerosolpartikel in einer Probe gelang am erfolgreichsten nach der dritten Methode, die experimentell durchentwickelt wurde. Die Größenverteilung der Teilchen von 0,2 μ Radius und kleiner konnte man damit nicht ermitteln, da deren Aufladung einer anderen Gesetzmäßigkeit gehorcht als die größerer Partikel. Theoretisch wurde der Weg zur Umgehung dieser Schwierigkeit gefunden, seine experimentelle Realisation gelang jedoch nicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Kushner, L. M., W. D. Hubbard u. *R. A. Parker* (Natl. Bureau of Standards, Washington, D.C., USA). **Trübungs- und Viskositätsmessungen an einigen Kationenseifen in Wasser und Natriumchloridlösungen.** (J. Res. Natl. Bur. Stand. **59**, 113, bis 119, 1957.)

An Lösungen dreier Kationenseifen in destilliertem Wasser und in Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration wurden Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen durchgeführt. Die untersuchten Detergentien waren: Dodecylaminhydrochlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid und Tetradecyltrimethylammoniumchlorid. Die erste Substanz wurde bei 30°, die beiden übrigen bei 20° analysiert. Micellengewichte und Viskositätszahlen wurden für diese Präparate berechnet. Die Abhängigkeit dieser Größen von der Kochsalzkonzentration im Dispersionsmedium wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leger, A. E., R. L. Haines, C. E. Hubley, J. C. Hyde u. *H. Sheffer* (Defence Res. Chem. Labs., Ottawa, Canada). **Die Struktur der Aluminium-Di- und Tri-Seifen.** (Can. J. Chem. **35**, 799–816, 1957; R.R.C.L. Report Nr. 236.)

Durch Verfolgung des Verlaufes der Ultrarotabsorption bei der Reaktion von Trimethylaluminium und Aluminiumisopropyloxyd gelang der Existenznachweis für Aluminiumtrilaurat. Diese Seife liegt in Lösung in der Form hochmolekularer Micellen vor, deren Größe bei Temperaturerhöhung oder Verdünnung abnimmt. Nach der Hydrolyse von der Tri- in die Di-Seife spielen Wasserstoffbrücken anscheinend keine wesentliche Rolle beim Aufbau polymerer Strukturen. Die Koordination von Carboxylatgruppen an Aluminium bildet den wichtigsten Strukturgesichtspunkt für die Tri-, wie auch die Di-Seifen. Die einzelnen Banden im Bereiche 6,0 μ bis 6,4 μ wurden den einzelnen Typen

der inter- und intramolekularen Koordination zugeordnet. Die Einflüsse von Verdünnung, Hydrolyse und Einwirkung von Salzsäure auf Lösungen von Aluminiumtrilaurat wurden durch die Messung von Viskosität, Lichtstreuung und Infrarotabsorption ermittelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Goddard, E. D. u. *G. C. Benson* (Div. of Pure Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Leitfähigkeit wäßriger Lösungen einiger Paraffinkettensalze.** (Can. J. Chem. **35**, 986–991, 1957.)

Die spezifischen Leitfähigkeiten wäßriger Lösungen von Natriumdodecylsulfat, Natriumdecylsulfat und Natriumoctylsulfat wurden in Konzentrationsintervallen im Gebiete der kritischen Micellenkonzentrationen bei Temperaturen zwischen 10° und 55° bestimmt.

Die Werte für die Wärmetönung der Micellenbildung berechnete man aus der Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt unter dem Gesichtspunkte der Theorie der Micellenbildung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kitahara, A. (Department of Chemistry, Toho University, Narashino, Chiba, Japan). **Über die Mizellenbildung von Dodecylammoniumsalzen von Fettsäuren in unpolaren Lösungsmitteln.** (J. Colloid Sci. **12**, 342–343, 1957.)

Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) der Dodecylammoniumsalze von Buttersäure und von Caprylsäure wurde in Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff bestimmt, und zwar durch Extrapolation der Solubilisation von Wasser als Funktion der Konzentration auf die Solubilisation Null. Das Caprylat, also die Verbindung mit der größeren Kettenlänge, hat auffälligerweise die höhere CMC. *H. Lange* (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Barrett, B. J. u. *Ch. H. Lindsley* (Research and Development Div., American Enka Corporation, Enka, North Carolina). **Die Methylierung von Cellulosexanthogenat.** (Text. Res. J. **27**, 767–773, 1957.)

Um die Verteilung der Xanthogenatgruppen längs des Cellulosemakromoleküls zu studieren, wurden diese Gruppen mit Rücksicht auf ihre Instabilität zunächst durch Methoxylgruppen ersetzt. Es wurden jedoch nicht alle Xanthogenatgruppen ersetzt, sondern ein Teil unterlag der Umwandlung zum S-Methylester, so daß zur Lösung der gestellten Aufgabe nach einer anderen Arbeitsmethode gesucht werden muß.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wolff, I. A., D. W. Olds und *G. E. Hilbert* (Cereal Corps Section, Northern Utilization Res. Branch, Peoria, Ill., USA). **Ameisensäureester der Stärke.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 3860–3862, 1957.)

Stärke wurde bei Raumtemperatur mit überschüssiger Ameisensäure, die wechselnde Mengen Wasser enthielt, verestert. Die Untersuchung der isolierten Ameisensäureester ergab, daß die Reaktion unter den angewandten Bedingungen reversibel ist und in etwa 8 Stunden zu einem Gleichgewichtszustand führt. Der erzielbare Veresterungsgrad hängt dementsprechend vom Verhältnis, in dem Ameisensäure und Stärke angewandt werden, und vom Wassergehalt des Systemes ab.

Die Gleichgewichtsnatur der Reaktion wurde nachgewiesen, indem man zu einem Reaktionsgemisch von trockener Stärke und H_2O-freier Ameisensäure, nach maximaler Reaktion, die Ameisensäure mit Wasser auf 90% verdünnte. Man erhielt gleiche Endprodukte wie bei Verwendung von 90%iger Ameisensäure.

Der maximal bisher erreichte Veresterungsgrad betrug 2.3 Säuregruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Die analytische Untersuchung der erhaltenen Mono- und Di- Ameisensäureester mit Perjodat ergab, daß die 6-Hydroxylgruppe erhöhte Reaktivität besitzt. *A. Giller* (Wiesbaden)

Amberg, C. H. (Division of Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa 2, Canada). **Adsorptionswärmen von Wasserdampf an Rinderalbumin.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 3980–3984, 1957.)

Die an Rinderalbuminserum, Fraktion V, kalorimetrisch bei 20° gemessenen, auf ungetrocknetes Protein bezogenen Adsorptionswärmen von Wasserdampf wurden bei Bedeckungen von 5–10 mg H_2O/g Protein zu 16–18 kcal/Mol gefunden. Bei einer Adsorption von 43 mg/g Protein erscheint ein Minimum (13 kcal/Mol), das in der Nähe monomolekularer Bedeckung (mit Hilfe der Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode errechnet) in ein Maximum (15 kcal/Mol) übergeht, um darauf erneut abzufallen.

Die hohen Adsorptionswärmen von 16–18 kcal/Mol können möglicherweise auf Ionen-Dipol-Kräfte zurückgeführt werden, während das Auftreten des Maximums durch Einbau eines dritten Wassermoleküls zwischen 2 schon mit Wassermolekülen behafteten polaren Seitenketten durch gleichzeitige Bildung von 2 Wasserstoffbrückenbindungen plausibel erscheint.

H. v. Portatius (München)

Klotz, I. M. u. *J. Ayers* (Chem. Lab. of Northwestern Univ., Evanston, Ill.). **H-Ionen-Gleichgewichte einer einzelnen an Serumalbumin gebundenen Gruppe: Einige Schlußfolgerungen bezüglich der Oberflächeneigenschaften von Proteinmolekülen.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4078–4085, 1957.)

Das Ionisationsgleichgewicht:

$$(CH_3)_2N(C_6H_4)N_2(C_6H_4)HgR + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2N^+H(C_6H_4)N_2(C_6H_4)HgR$$

wurde in verschiedenen wäßrigen Lösungsmitteln untersucht. In Wasser ist der pK_a dieses Farbstoffes 3,3, wenn R = Cystein; 1,8, wenn R = Albumin. In 8m Harnstoff ist pK_a annähernd 3,3, in 0,03m Dodecylsulfat 5 (in beiden Fällen). Diese Ergebnisse sowie die Besonderheiten der Ionisationsgleichgewichte stimmen nicht mit den aus den elektrostatischen Verhältnissen gezogenen Schlußfolgerungen überein. Es wird angenommen, daß die pK-Werte die Struktur der Wasserhülle des Proteins widerspiegeln.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Husemann, E. und *E. Spingler* (Inst. f. makromol. Chem. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über den Einfluß von Sauerstoff auf den hydrolytischen Abbau der Zellulose.** (Makromol. Chemie **24**, 79–82, 1957.)

Durch Einwirkung von Säuren auf Zellulose in Gegenwart von Sauerstoff werden nicht nur die re-

duzierenden Gruppen vermehrt, sondern auch neue Säuregruppen gebildet. Bei Ausschluß von Sauerstoff entstehen keine Säuregruppen. Die Viskositätszahlen der Abbauprodukte lassen erkennen, daß die Oxydation mit einer Molekülspaltung verbunden sein muß.

Die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung der unter verschiedenen Bedingungen abgebauten Zellulosen nach polymeranaloger Nitrierung ergab für den Abbau in Luft und für den Abbau unter Sauerstoffausschluß unterschiedliche Kurven. Daraus wird geschlossen, daß die periodischen Lockerstellen der Cellulosemoleküle chemisch von den übrigen Kettengliedern verschieden sind und durch kombinierte oxydative Hydrolyse gespalten werden. *A. Giller* (Wiesbaden)

Tinoco, I. jr. (Dept of Chem., Univ. of Wisconsin; Dept. of Chem., Univ. of California). **Untersuchungen über dynamische elektrische Doppelbrechung von Poly-γ-benzyl-l-Glutamat.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4336–4338, 1957.)

Die dyn. elektr. Doppelbrechung von Poly-γ-benzyl-glutamat-Proben verschiedenen Molekulargewichts in Äthylendichlorid wurde untersucht. Es wurden spezifische Kerr-Koeffizienten (B/C) von 0,057 cm^4/Volt g für M = 84000 und 0,31 cm^4/Volt g für M = 350000 erhalten. Es wurde festgestellt, daß sowohl permanente wie induzierte Dipolmomente zu der Orientierung im elektr. Feld beitragen. Im Falle des höhermolekularen Polymeren wurde bei unendlicher Verdünnung ein Rot.-Diff.-Koeffizient von 980 sec^{-1} gefunden. Aus diesem Wert folgt eine Länge von 2700 Å für ein Stäbchen oder Ellipsoid. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Tinoco, I. jr. (Dept. of Chem. Univ. of Calif. Berkeley, Calif.). **Veränderung der opt. Aktivität von Poly-γ-Benzyl-l-glutamat im elektrischen Feld.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4248–4249.)

Die opt. Akt. eines Moleküls ist in verschiedenen Richtungen verschieden. Bringt man Poly-γ-Benzyl-l-glutamat in ein elektrisches Feld, so orientieren sich die Moleküle entsprechend der Größe der permanenten und induzierten Dipolmomente. Infolge dieser Orientierung ändert sich der normale Drehwert um ungefähr 0,1° in einem Feld von 2,000 Volt/cm.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Takayanagi, M. und *T. Yamashita* (Kyushu University, Fukuoka, Japan). **Wachstumsgeschwindigkeit und Struktur der Sphärolite in fraktioniertem Polyäthylen-adipinat.** (J. Polymer Sci. **22**, 552 bis 555, 1956.)

Proben von fraktioniertem Polyäthylenadipinat mit Molekulargewichten zwischen 1400 und 9900 werden bei 100° geschmolzen und zwischen Glasscheiben bei verschiedenen Temperaturen zur Kristallisation gebracht. Das Wachstum der Sphärolite wird polarisationsmikroskopisch verfolgt. Während die lineare Wachstumsgeschwindigkeit konstant bleibt, zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit einen diskontinuierlichen Verlauf. Den Kurvenverlauf kann man in drei Temperaturbereiche aufteilen: im ersten ist die Doppelbrechung der Sphärolithe radial negativ, im dritten positiv, und im mittleren alterniert das Vorzeichen der Doppelbrechung. Der Zusammenhang zwischen Diskontinuität, Umwandlungstemperatur und Keimbildungsmechanismus wird diskutiert. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Tadokoro, H., S. Seki und *J. Nitta* (Osaka University, Nakanoshima, Osaka, Japan). **Einige Informationen über das Infrarat-Adsorptionsspektrum von Polyvinylalkohol mittels Deuterierung und Pleochroismus.** (J. Polymer Sci. **22**, 563–566, 1956.)

Das polarisierte IR-Spektrum von deuteriertem PVA ist abgebildet und wird mit dem einer nicht deuterierten PVA-Probe verglichen; speziell wird der Einfluß der Deuterierung auf die kristallinen Bereiche diskutiert, und es zeigt sich, daß die kristalline Bande bei 1146 cm^{-1} durch die Deuterierung nur unwesentlich beeinflußt wird. Ferner werden Untersuchungen von doppelt orientierten (heiß verstreckten und gewalzten) PVA-Filmen im polarisierten IR mitgeteilt. Aus den Spektren wird entnommen, daß die Ebene der gewinkelten Kohlenstoffketten parallel zur Oberfläche des Films liegt, und daß in den kristallinen Bereichen eine regelmäßige Wiederholung der Transkonfiguration der Kette vorliegt. *W. Krull* (Berlin-Dahlem)

Shultz, A. R. und *F. A. Bovey* (St. Paul 6, Minnesota, USA). **Elektronenbestrahlung von Polyacrylaten.** (J. Polymer Sci. **22**, 485–494, 1956.)

Der Einfluß der Seitenkettenstruktur in Polyacrylaten auf die Tendenz zur Bildung von Querbindungen und zum Abbau der Hauptkette bei Einwirkung energiereicher Strahlung wird untersucht. Der Gelgehalt wird als Funktion des ursprünglichen Mol.-Gewichtes und der Strahlungsdosierung gemessen; hieraus läßt sich die pro Querbindung oder pro Hauptkettenbruch verbrauchte Energie berechnen. Aus den Messungen folgt, daß bei Methyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und tert-Butyl-acrylat der Energieverbrauch pro Hauptkettenbruch gleich ist (530 ± 100 eV). Der Energieverbrauch für die Bildung einer Querbindung beträgt 80–90 eV für Methyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und neo-Pentylacrylat; für Poly-tert-butyl-acrylat wurde der sehr hohe Wert von 300 eV gefunden. Daraus wird gefolgert, daß die Wasserstoffatome in α-Stellung zum alkoholischen Sauerstoff der Estergruppe die Bildung von Querbindungen begünstigen. Beim tert-Butylacrylat ist ein solches Wasserstoffatom nicht vorhanden. – Oberhalb einer Strahlungsenergie von 15 Megareps nimmt das Verhältnis von Hauptkettenbruch zur Querbindungsbildung zu.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gordon, M. u. *I. D. McMillan* (College of Science and Technology, Manchester, England). **Das Hartwerden von Polyesterharzen und der allgemeine Mechanismus bei höheren Umsätzen bei polyfunktionellen Polyadditionen.** (Makromol. Chemie **23**, 188 bis 206, 1957.)

Das System Polyglykolfumarat/Methylmethacrylat verhält sich bis zum Gelpunkt wie ein klassisches Copolymerisationssystem. Auf die Kinetik des zweiten Stadiums, der Diffusionsabhängigkeit der Abbruchreaktion nach dem Gelpunkt wird das *Gordon-Roe*-Modell mit Erfolg angewendet. Systeme mit kurzen Primärketten, z. B. Styrolpolyester stehen allerdings nicht in Einklag mit dem *Gordon-Roe*-Modell.

Der endgültige Umsatz wird bei 62°C als Funktion des Verhältnisses Fumarat zu Methacrylatdoppelbindungen = R gemessen. In erster Näherung ergibt sich, daß die Reaktion bei Erreichen der Einfriertemperatur beendet ist. Dann sind ca. 90% der Methacrylat- und 10% der Fumaratdoppelbindungen polymerisiert. In zweiter Nähe-

rung variiert der Endzustand der Härtung etwas als Funktion von R. Diese Änderungen werden mit Hilfe dreier Parameter erklärt: Der Konzentration an Querverbindungen, der Weichmacherwirkung des unpolymerisierten Methacrylates und der Weichmacherwirkung des unpolymerisierten Fumarates.

Eine statistische Theorie ergibt, daß Wirkung eins und drei sich annähernd aufheben und der endgültige Härtungszustand hauptsächlich von der Weichmacherwirkung des restlichen Methacrylates abhängt. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Henrici-Olivé, G., S. Olivé u. *G. V. Schulz* (Inst. für phys. Chemie, Univers. Mainz). **Übertragungskonstante und Konstitution des Polymethylmethacrylates.** (Makromol. Chemie **23**, 207–219, 1957.)

Das Methylmethacrylat wurde im Block, in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen radikalisch und ionisch polymerisiert. Die ausgeführten Messungen bestätigen eine äußerst geringe Übertragung längs der Kette.

Eine übertragungsaktive Endgruppe zeigt sich bei allen radikalisch hergestellten Polymerisaten, nicht aber bei den ionischen. Die mit „geregelten" und z. T. thermisch abgebauten sowie anderweitig behandelten Polymerisaten durchgeführten Versuche zeigen, daß die hohe Übertragung durch diejenige Endgruppe verursacht wird, die bei der Disproportionierung als H-Donator auftritt. Auf Grund der sehr geringen Übertragung längs der Kette ist das Polymethylmethacrylat gar nicht oder nur sehr wenig verzweigt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Mitz, M. A. (Res. Div., Armour and Company, Chicago). **Die Löslichkeit von Proteinen in Gegenwart von Kohlendioxyd.** (Biochim. Biophys. Acta **25**, 426, 1957.)

Kohlendioxyd erhöht die Löslichkeit von Proteinen in Wasser bzw. macht – in manchen Fällen – unlösliche Proteine löslich. Die Zunahme der Löslichkeit hat besonderen Wert bei der Herstellung konzentrierter Lösungen von voluminösen Proteinen. 2%ige Hämoglobinlösungen können z. B. leicht hergestellt werden, indem man das trockene Pulver zum destillierten Wasser hinzufügt und unter CO_2 stehen läßt. Die Methode findet u. a. in der Chromatographie Anwendung. Chemische Veränderungen infolge Wechselwirkung mit CO_2 sind mit den üblichen physikalischen Methoden nicht nachgewiesen worden. Nach Entfernung von CO_2 aus den Lösungen fallen die weniger löslichen Proteine wieder aus.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Sluyterman, L. A. AE. (Philips Res. Labor., N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande). **Die ampèrometrische Titration von SH-Gruppen mit Silbernitrat.** (Biochim. Biophys. Acta **25**, 402–404, 1957.)

Von den 5 SH-Verbindungen: tert. Dodecylmercaptan, Glutathion, Cysteinhydrochlorid, Cysteinäthylester-hydrochlorid und Thioglycolsäure, die der ampèrometrischen Titration mit Silbernitrat unterworfen wurden, reagieren die drei letzteren mit mehr Silbernitrat, als ihrem SH-Gehalt entspricht (136–155%). Die Nähe von NH_2- und/oder COOH-Gruppen scheint für die nicht stöchiometrische Kombination mit Ag^+-Ionen verantwortlich zu sein.

In Bezug auf die Anwendung der ampèrometrischen Titration auf Protein-SH-Gruppen erscheint ein gewisses Vertrauen gerechtfertigt, da Glutathion, das den Proteinen ähnlicher ist als die anderen Verbindungen, fast theoretische Werte liefert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Pfennig, N. (Inst. f. Mikrobiol. d. Univ. Göttingen). **Zum qualitativen Nachweis von Purin- und Pyrimidinbasen auf Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **44**, 537, 1957).

Das Lösungsmittel aus 65 Vol.-% i-Propanol in 2n HCl wird versetzt mit Aesculin (*Merck*); die Vorteile des Verfahrens auch gegenüber andern Fluoreszenzfarbstoffen werden diskutiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Richter, G. (Max-Planck-Inst. f. phys. Chem., Göttingen). **Über das Verhalten seifenbeladener Ionenaustauscher.** (Z. phys. Chem., N.F. **12**, 247 bis 263, 1957.)

Mit Kationenseife beladene Kationenaustauscher verhalten sich wie Anionenaustauscher. Die Seifenkationen werden sehr fest adsorbiert und sind praktisch unbeweglich gegenüber den eingeschleppten Anionen. Bei schwach sauren Austauschern gibt es einen kritischen Dissoziationsgrad, in dessen Nähe sich der Wassergehalt und viele andere Eigenschaften des seifenbeladenen Gerüstes sehr plötzlich stark ändern. Diese Erscheinung wird auf eine Assoziation der Seife im Innern des Austauschers zurückgeführt. Seifenbeladene Austauscher werden so zu besonders wirksamen mechanischen Systemen. Da der kritische Dissoziationsgrad für Seifen, die sich nur im Anion unterscheiden, verschieden ist, besitzen solche Austauscher im Bereich zwischen den beiden kritischen Dissoziationsgraden ein starkes Unterscheidungsvermögen. Unvernetzte Polyacrylsäuremoleküle kontrahieren in überschüssiger Seifenlösung bei einem bestimmten Dissoziationsgrad, der in Lösungen höherer Ionenstärke wieder vom Anion abhängt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Kato, K. (Research Dept., Toyo Rayon Co., Ltd. Otsu, Japan). **Direktfärbung von Reyon-(Viskosekunstseide-)querschnitten und einige Anwendungen.** (Text. Res. J. **27**, 803–808, 1957.)

Anstelle von Viktoriablau und Gentianaviolett wird zur differenziellen Färbung von Mantel und Kern eines Cellulosefaserquerschnitts Azine Brilliant-Blau empfohlen (C. I. No. 512 oder Nr. 518). Baumwolle und die französische BX-Faser verhalten sich bei der Anfärbung wie ein Faserkern, dagegen verhalten sich mercerisierte Baumwolle, Fortisan und die japanische Viskosekunstseide Shintoramomen wie ein Fasermantel. (Die BX-Faser unterscheidet sich von Shintoramomen durch eine hohe Schwefelsäurekonzentration im Fällbad.) *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

12. Gerberei

Demme, E. **Bericht der Kommission für physikalische Lederprüfung.** (Das Leder 8, 204–205, 1957.)

In Vorbereitung der Tagung der internationalen Kommission für physikalische Lederprüfung in Rom wurde eine von dem Vorsitzenden der internationalen Kommission, Herrn Dr. Mitton, getroffene Auswahl englischer Lederprüfmethoden mit den entsprechenden deutschen und französischen kritisch besprochen. Es wurde festgestellt, daß eine internationale Vereinbarung nur in Verbindung mit einer Aussage über den Gebrauchswert der geprüften Lederart sinnvoll erscheint. Eine kurze Stellungnahme zu folgenden Methoden wird gegeben: Messung der scheinbaren Dichte, der Zugfestigkeit u. Dehnung, der Oberflächenschrumpfung, des Widerstandes gegen Zusammendrücken, des Eindrucktiefenindexes, der Stichausreißfestigkeit, der Weiterreißfestigkeit, des Abreibewiderstandes, der Wasseraufnahme und des Wasserdurchdringungsdruckes; ferner Probenahme, Konditionierung und Dickenmessung.

H. v. Portatius (München)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Lietz, J. und *W. Münchberg* (Mineral.-petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg). **Über die Veränderung γ-bestrahlter Quarzgläser durch Elektrolyse.** (Naturwiss. **44**, 487–488, 1957.)

Durch die Bestrahlung zeigt die elektrolysierte Quarzglasplatte eine an der Anode beginnende farblose Zone, deren Veränderung beim Umpolen behandelt wird; die Absorptionsspektren werden angegeben. Deutung des Phänomens mit durch Anwesenheit von SiO und wohl dreiwertigen Al-Ionen bedingten Sauerstoffleerstellen in den SiO_4-Tetraedern und Einfangen von den aus dem Valenzverbande durch die Bestrahlung herausgehobenen Elektronen durch die Leerstellen; bei der Elektrolyse wird der Sauerstoffunterschuß durch Kationenwanderung kompensiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schluz, I. (Inst. f. angew. Silikatforsch. d. D. Akad. d. Wiss., Berlin N 4). **Zinkchlorid als Glasbildner.** (Naturwiss. **44**, 536, 1957.)

Schmelzen aus Chloriden und gemischten Halogeniden zeigen glasbildende Eigenschaften, wie an $ZnCl_2$ mit geeigneten Zusätzen vorgeführt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Steedman, H. F. (Dept. of Zoology, Univ. of Glasgow, England). **Polyester-Wachs.** (Nature **179**, 1345, 1957.)

Einige synthetische Wachse zeigen sich gegenüber Paraffinwachs hinsichtlich der Eignung als Einbettungsmittel für histologische Zwecke überlegen. Von den mehr als 50 untersuchten synthetischen Präparaten bewährte sich am besten 400-Polyäthylenglycol-distearat. Dieses wird – mit 1% Cetylalkohol gestreckt – als Polyesterwachs bezeichnet. Besonders vorteilhaft wirkt sich sein niedriger Schmelzpunkt aus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Weatherburn, A. S. und *C. H. Bayley* (Textile Research Section, National Research Council, Ottawa, Canada). **Die Anschmutzbarkeits-Eigenschaften von Textilfasern. Teil III. Der Einfluß der Garndrehung auf das Schmutzrückhaltevermögen.** (Text. Res. J. **27**, 358–361, 1957.)

An einer Serie von Azetatseidengarnen, die sich untereinander nur durch die Drehung unterschieden, wurde festgestellt, daß nach Aufbringen eines trockenen Schmutzes die Menge des an den Garnen fest anhaftenden Schmutzes mit steigender Drehung erst ein wenig zunimmt, dann aber nach Überschreiten eines bei einer noch verhältnismäßig geringen Drehung liegenden Maximums stark abfällt. Die mikroskopische Untersuchung der angeschmutzten Garne ergab, daß bei einer Drehung, die etwa dem Maximum des zurückgehaltenen Schmutzes entspricht, dieser bis ins Innere des Garnquerschnittes eingedrungen ist, während er sich bei stark gedrehten Garnen nur an der Außenseite befindet.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Belugou, P.-Verneuil. **Forschungsergebnisse über die Verbesserung der Flotation und ihre Anwendbarkeit im Betrieb.** (Glückauf **93**, 313, 1957.) ($8^1/_4$ S.)

Die Untersuchung zahlreicher Schlämme verschiedener Herkunft hat gezeigt, daß sie sowohl im Körnungs- als auch im Wichteaufbau sehr verschiedenartig sein können. Mit Hilfe von Flotationskurven, die den Waschkurven der Grob- und Feinkornsortierung entsprechen, werden die Unterschiede im Wichteaufbau an einigen Beispielen erläutert. Bei der Auswertung der Untersuchungen über den Kornaufbau zeigt sich ein Unterschied in der Trennschärfe beim Klassieren im Labor und im Betrieb. Die verschiedenen Flotationsbedingungen werden einzeln untersucht, um Art und Stärke des Einflusses zu ermitteln, der bei ihrer Veränderung auf das Flotationsergebnis ausgeübt wird. In einigen französischen Flotationsanlagen wird dieser Einfluß verfolgt. Die Schlußfolgerungen aus den Versuchen im Laboratorium und im Betrieb gehen dahin, daß sich die Flotation in vielen Fällen verbessern läßt. Als Mittel hierzu sind ein geringer Feststoffanteil der Aufgabetrübe, getrenntes Behandeln des gröberen und des feineren Kornanteils, allmähliches Zugeben der Flotationsmittel an verschiedenen Stellen sowie Nachbehandeln des ersten Schaumes erkannt worden.

F. Peters (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

Soeben beginnen zu erscheinen:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

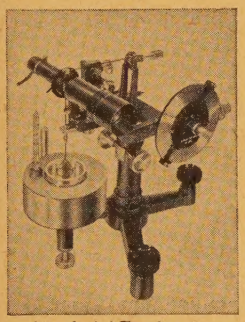
Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff-Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Wuppertal

Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihrer Anwendungsgebiete

Band 1: K. Lang:
Biochemie der Ernährung.
XVI, 412 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. DM 54,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Neuerscheinung:

HUGO SIRK

Einführung in die Vektorrechnung

für Naturwissenschaftler und Chemiker

1958. VIII, 128 Seiten mit 60 Abbildungen.
Ganzleinen DM 16,—

Das Buch ist aus der langjährigen Lehrerfahrung des Autors an der Wiener Universität entstanden. Entsprechend der Methode, die Vektorrechnung lehrmäßig an die Einführung in die Differential- und Integralrechnung anzuschließen, wird deren Kenntnis vorausgesetzt. Die Begriffe der Vektorrechnung werden an Beispielen aus der Naturwissenschaft entwickelt, wobei auf die vielfältigen Anwendungen der Vektorrechnung in der Kristallographie, Physik, Chemie, technischen Chemie, Meteorologie bis hin zur Anwendung der Vektorrechnung in der Medizin in Gestalt der Elektro- und Vektorkardiographie durch instruktive Beispiele hingewiesen wird.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF
DARMSTADT

Diesem Heft liegen 2 Prospekte des Verlages **Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt,** bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

STACKS
MAR

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany